

ROBERTO BERTHOLDO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS FORMAS DE
CARBONO OBTIDAS A PARTIR DA PIRÓLISE DE
PRECURSORES POLIMÉRICOS INCORPORADOS
EM VIDROS POROSOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química,
Programa de Pós-Graduação em Química, Setor
de Ciências Exatas, Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José G. Zarbin

CURITIBA

2001

TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS FORMAS DE CARBONO OBTIDAS A PARTIR DA PIRÓLISE DE PRECURSORES POLIMÉRICOS INCORPORADOS EM VIDROS POROSOS

por

ROBERTO BERTHOLDO

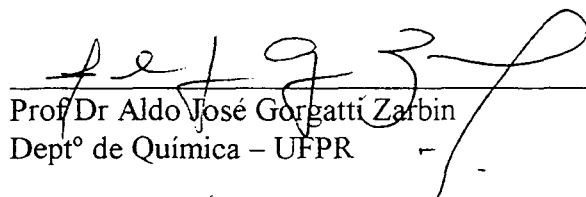
Dissertação aprovada como requisito

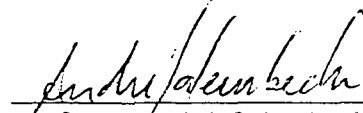
parcial para obtenção do grau de

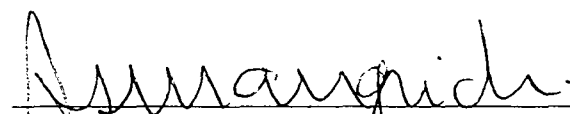
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Deptº de Química – UFPR


Prof. Dr. André Galembeck
Deptº de Química Fundamental - UFPE


Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 24 de maio de 2001.

***Dedico este trabalho aos meus queridos pais
e irmãos pelo amor, carinho, confiança
e também esforços dispensados
para a minha formação.***

AGRADECIMENTOS

- ◆ Ao Professor Aldo José G. Zarkin pela orientação, oportunidade, amizade, dedicação e paciência;
- ◆ Aos Professores André Galembeck e Antonio S. Mangrich por aceitarem o convite para a banca;
- ◆ Ao Professor Cláudio Tonegutti pela amizade, incentivo, confiança e oportunidade dada na iniciação científica;
- ◆ Ao Professor Eduardo Lemos de Sá e ao aluno Marcos R. Ribas pelos cálculos teóricos do espectro eletrônico do polímero; à Professora Maria Aparecida Ferreira César Oliveira pelas idéias e discussões com respeito ao polímero;
- ◆ Aos Professores Sueli e Fábio Nunes pelas sugestões dadas no exame de qualificação;
- ◆ Aos colegas e amigos do LabQAM: Professores Marco T. Grassi e Patrício P. Zamora; Airton, Alcely, Alessandro, Andréa, Barreto, Cristiane, Danielle, Denise, Elaine, Elias, Eryza, Ermison, Karen, Kely, Lídia, Marcela, Mariane, Noemi, Patrícia Sottoriva e Patrícia Rodrigues pela harmoniosa convivência, amizade, respeito e cooperação durante quase dois anos e meio;
- ◆ Aos eternos amigos Ademir (Piu), Alberto (PV), Alcindo (Alce), Barreto, Giuliano (Tgueis) e Wagner (Polaquinha) pela amizade sincera, apoio e discussões;
- ◆ Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular – IQ/USP, em especial à Sra. Paola Corio, pelas análises de espectroscopia Raman; ao LACTEC, pelas análises de DRX e MEV, nas pessoas do Sr. Orlando Baron (DRX) e Professor Dr. Maurício P. Cantão (MEV); ao Professor Dr. Irineu Mazzaro (DF-UFPR) pelas análises de DRX; ao Dr. Daniel Ugarte (LNLS) pelas análises de MEV; ao Sr. Douglas A. Batista (LACTEC) pelas análises de infravermelho do polímero na forma de filme;

à Marcela pelas primeiras análises de infravermelho em modo reflectância difusa; ao Sr. Ângelo pela ajuda com os espectros infravermelho em modos transmitância e reflectância difusa; à Sra. Rosane Sangil (IQ-UFRJ) pelas análises de ressonância magnética nuclear no estado sólido;

- ♦ À todos os professores do DQ-UFPR pelo apoio, amizade e paciência com que me receberam durante os últimos sete anos;
- ♦ Ao corpo técnico/administrativo do DQ-UFPR, pelo suporte técnico; ao pessoal da oficina da UFPR e oficina de vidraria pela dedicação e atenção na resolução dos problemas técnicos;
- ♦ Aos amigos freqüentadores do *Beer Tholdo*® pelos incontáveis momentos de alegria e descontração proporcionados;
- ♦ Aos colegas de Pós-Graduação, em especial aos frequentadores assíduos da “salinha da pós”;
- ♦ Aos colegas e professores dos demais laboratórios de pesquisa pelo empréstimo de material e agradável convivência;
- ♦ Aos colegas de República, Alesander, Bruno (Jornal), Fabrício e Hans pela acolhida e apoio durante a elaboração desta dissertação;
- ♦ À todos da “galera 94”: Tgueis, Barreto, Helder (Velhinho), Marcus (Kiko), Guimarães, Polaquinha, Piu, Karen (Ka), Carla (Carlota), Sydney (Sidão), Renatina, Simone e Luciana Nadal pelos inesquecíveis “encontros no Catá”;
- ♦ Ao CNPq, pelo auxílio financeiro;
- ♦ À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação;
- ♦ Aos meus pais Miguel e Maria Aparecida, e a minha querida irmã Zeneide e meu irmão Reinaldo pela amizade, apoio e incentivo desde a minha graduação.

SUMÁRIO

| | |
|--------------------------------------------|-------------|
| LISTA DE FIGURAS..... | x |
| LISTA DE TABELAS..... | xvi |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS..... | xvii |
| RESUMO..... | xx |
| ABSTRACT..... | xxi |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1- INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1- PRELIMINARES..... | 1 |
| 1.2- FORMAS DE CARBONO..... | 3 |
| 1.2.1- GRAFITE E DIAMANTE..... | 3 |
| 1.2.2- FULERENOS..... | 11 |
| 1.2.3- NANOTUBOS DE CARBONO..... | 14 |
| 1.2.4- CARBONO DESORDENADO..... | 25 |
| 1.3- PRECURSORES POLIMÉRICOS DE CARBONO..... | 30 |
| 1.3.1- POLI-ÁLCOOL FURFURÍLICO..... | 32 |
| 1.4- SÍNTESE TEMPLATE E NANOCOMPÓSITOS..... | 35 |
| 1.5- VIDROS POROSOS VYCOR..... | 38 |
| 2- OBJETIVOS..... | 42 |
| 2.1- OBJETIVOS GERAIS..... | 42 |
| 2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 42 |
| 3- PARTE EXPERIMENTAL..... | 44 |
| 3.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 44 |
| 3.1.1- SÍNTESE DO PFA LIVRE..... | 44 |
| 3.1.2- TRATAMENTO DO PVG..... | 45 |
| 3.1.3- POLIMERIZAÇÃO DO FA NOS POROS DO PVG (SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/PFA)..... | 45 |

| | | |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1.4- | SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/PFA CONTENDO CATALISADORES METÁLICOS..... | 48 |
| 3.1.5- | PIRÓLISE DAS AMOSTRAS (FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PVG/C)..... | 51 |
| 3.1.6- | TRATAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/C E PVG/Fe/C COM HF..... | 51 |
| 3.2- | MÉTODOS FÍSICOS DE CARACTERIZAÇÃO..... | 53 |
| 3.2.1- | ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO..... | 53 |
| 3.2.2- | ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS..... | 53 |
| 3.2.3- | DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X..... | 54 |
| 3.2.4- | ESPECTROSCOPIA RAMAN..... | 55 |
| 3.2.5- | ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR..... | 55 |
| 3.2.6- | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... | 55 |
| 4- | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 57 |
| 4.1- | CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO LIVRE..... | 57 |
| 4.2- | CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/PFA E PVG/C E DO CARBONO EXTRAÍDO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/C..... | 65 |
| 4.2.1- | CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/PFA... | 65 |
| 4.2.2- | CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/C..... | 78 |
| 4.2.3- | CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO EXTRAÍDO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/C..... | 81 |
| 4.3- | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PREPARADAS NA PRESENÇA DE CATALISADOR METÁLICO..... | 102 |
| 4.3.1- | CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/Fe/PFA..... | 102 |
| 4.3.2- | CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO EXTRAÍDO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/FE/C..... | 104 |

| | |
|-------------------------------------------|------------|
| 5- CONCLUSÕES..... | 111 |
| 6- TRABALHOS FUTUROS..... | 113 |
| 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 114 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1 - | Uma versão recente do diagrama de fases do carbono..... | 4 |
| FIGURA 2 - | Estruturas de hibridização possíveis do átomo de carbono: (a) hibridização sp (linear, 180°); (b) sp^2 (trigonal plana, 120°); (c) sp^3 (tetraédrica, $109^\circ28'$)..... | 7 |
| FIGURA 3 - | Representação da estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite..... | 8 |
| FIGURA 4 - | Representação da estrutura cristalina cúbica de um cristal ideal de diamante..... | 9 |
| FIGURA 5 - | Estrutura da molécula C_{60} (<i>Buckminsterfullerene</i>)..... | 12 |
| FIGURA 6 - | Representação esquemática da estrutura básica de um NTC..... | 15 |
| FIGURA 7 - | Fotomicrografia obtida por HRTEM de NTC: (a) 5 camadas de grafite; (b) 2 camadas de grafite; (c) 7 camadas de grafite. Na parte da baixo da Figura está representado esquematicamente a visão frontal de cada nanotubo..... | 15 |
| FIGURA 8 - | Diagrama esquemático do enrolamento de uma folha de grafite. | 16 |
| FIGURA 9 - | Estruturas geométricas possíveis de nanotubos de camada única : <i>armchair</i> , <i>zigzag</i> e <i>chiral</i> | 17 |
| FIGURA 10 - | Fotomicrografia de alta resolução de NTC: (a) NTC com a extremidade fechada; (b) NTC com as extrimidades abertas por oxidação com HNO_3 | 23 |
| FIGURA 11 - | (a) Fotomicrografia de alta resolução de partículas de prata incorporadas em MWCNT; (b) representação esquemática das partículas de prata no interior da cavidade dos NTC..... | 24 |
| FIGURA 12 - | Representação esquemática da estrutura das fibras de carbono propostas por Ruland..... | 27 |

| | | |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 13 - | Representação esquemática da microestrutura de fibras de carbono ativado: (a) fibras randomicamente orientadas e com uma alta área superficial; (b) fibras tratadas termicamente, mostrando um alinhamento estrutural parcial..... | 28 |
| FIGURA 14 - | Representação esquemática da estrutura do carbono vítreo (CV)..... | 29 |
| FIGURA 15 - | (a) Carbono grafitizável que converte-se em grafite (b) a altas temperaturas; (c) carbono não grafitizável que não converte-se em grafite (d) a altas temperaturas..... | 31 |
| FIGURA 16 - | Produtos da primeira etapa da reação de polimerização do FA. | 33 |
| FIGURA 17 - | Estrutura do PFA, evidenciando os possíveis pontos de reticulação..... | 34 |
| FIGURA 18 | Esquema de síntese <i>template</i> de HOPG a partir da PAN obtida entre as lamelas da montmorilonita..... | 37 |
| FIGURA 19 - | Representação esquemática do PVG (a) e de seu comportamento térmico (a-c)..... | 39 |
| FIGURA 20 - | Diagrama esquemático do procedimento de síntese dos nanocompósitos PVG/PFA-1 a 4..... | 46 |
| FIGURA 21 - | Diagrama esquemático do procedimento de síntese do nanocompósito PVG/PFA-5..... | 46 |
| FIGURA 22 - | Diagrama esquemático do procedimento de síntese dos nanocompósitos PVG/PFA-6 a 9..... | 47 |
| FIGURA 23 - | Diagrama esquemático do procedimento de síntese do nanocompósito PVG/Fe/PFA-1..... | 49 |
| FIGURA 24 - | Diagrama esquemático do procedimento de síntese do nanocompósito PVG/Fe/PFA-2..... | 50 |
| FIGURA 25 - | Diagrama esquemático do procedimento de síntese do nanocompósito PVG/Fe/PFA-3..... | 50 |
| FIGURA 26 - | Espectros IV dos derivados do FA. (a) monômero FA; (b) PFA, fração bruta; (c) fração do PFA insolúvel em CHCl_3 ; (d) fração do PFA solúvel em CHCl_3 , após remoção do solvente..... | 58 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 27 - Espectro Raman da amostra PFA-insolúvel pirolisada a 900 °C sob fluxo de argônio..... | 62 |
| FIGURA 28 - Difratoograma de raios-X da amostra PFA-insolúvel pirolisada a 900 °C sob fluxo de argônio..... | 63 |
| FIGURA 29 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra PFA-insolúvel pirolisada a 900 °C: (a) aumento de 646 vezes; (b) aumento de 1000 vezes | 64 |
| FIGURA 30 - Espectros IV do PVG e das amostras PVG/PFA do grupo I: (a) PVG; (b) PVG/PFA-1; (c) PVG/PFA-2; (d) PVG/PFA-3; (e) PVG/PFA-4; (f) PVG/PFA-5..... | 67 |
| FIGURA 31 - Espectros IV do PVG e das amostras do grupo II: (a) PVG; (b) PVG/PFA-6; (c) PVG/PFA-7; (d) PVG/PFA-8; (e) PVG/PFA-9.... | 67 |
| FIGURA 32 - Espectros RD-IV do PVG e das amostras do grupo I. (a) PVG; (b) PVG/PFA-1; (c) PVG/PFA-2; (d) PVG/PFA-3; (e) PVG/PFA-4; (f) PVG/PFA-5..... | 69 |
| FIGURA 33 - Espectros RD-IV do PVG e das amostras do grupo II. (a) PVG, (b) PVG/PFA-6; (c) PVG/PFA-7; (d) PVG/PFA-8; (e) PVG/PFA-9..... | 69 |
| FIGURA 34 - Espectros UV-Vis do PVG/PFA produzido com ácido oxálico como catalisador, em diferentes tempos de reação..... | 70 |
| FIGURA 35 - Espectro UV-Vis do PVG/PFA produzido na ausência do catalisador ácido oxálico, em diferentes tempos de reação..... | 71 |
| FIGURA 36 - Estruturas otimizadas de oligômeros do FA: (a) heptâmero; (b) octâmero contendo um anel ramificado..... | 72 |
| FIGURA 37 - Estruturas otimizadas do heptâmero de FA contendo um grupamento dicetona na cadeia..... | 73 |
| FIGURA 38 - Espectros IV de diferentes amostras de PFA: (a) fração bruta do PFA livre; (b) PFA-insolúvel em CHCl_3 ; (c) PFA resultante do tratamento do PVG/PFA-3 com HF; (d) PFA resultante do tratamento do PVG/PFA-6 com HF..... | 74 |
| FIGURA 39 - Espectro ^{13}C -CP-MAS-RMN da amostra PVG/PFA-3..... | 76 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 40 - Espectro ^{29}Si -CP-MAS-RMN: (a) PVG; (b) amostra PVG/PFA-3. | 77 |
| FIGURA 41 - Espectro Raman ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) da amostra PVG/C-7, mostrando as bandas G e D características de carbono desordenado..... | 79 |
| FIGURA 42 - Espectro ^{13}C -CP-MAS-RMN da amostra PVG/C-3..... | 80 |
| FIGURA 43 - Espectro ^{29}Si -CP-MAS-RMN: (a) PVG; (b) amostra PVG/C-3 (b) | 81 |
| FIGURA 44 - Espectros IV das amostras de carbono <i>template</i> do grupo I: (a) C-1; (b) C-2; (c) C-3; (d) C-4; (e) C-5..... | 83 |
| FIGURA 45 - Espectros IV das amostras de carbono <i>template</i> do grupo II: (a) C-6; (b) C-7; (c) C-8; (d) C-9..... | 83 |
| FIGURA 46 - Espectros IV das amostras de carbono <i>template</i> do grupo III: (a) C-6; (b) C-6A; (c) C-6B; (d) C-6C..... | 84 |
| FIGURA 47 - Espectros Raman ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) das amostras de carbono <i>template</i> do grupo I: (a) C-1; (b) C-2; (c) C-3; (d) C-4; (e) C-5..... | 85 |
| FIGURA 48 - Espectros Raman ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) das amostras de carbono <i>template</i> do grupo II: (a) C-6, (b) C-7; (c) C-8..... | 85 |
| FIGURA 49 - Espectros Raman ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) das amostras de carbono <i>template</i> do grupo III: (a) C-6, (b) C-6A; (c) C-6B; (d) C-6C..... | 86 |
| FIGURA 50 - Espectro Raman ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) da amostra C-1, mostrando a deconvolução bi-Lorentziana das bandas em ~ 1325 e $\sim 1587 \text{ cm}^{-1}$ | 86 |
| FIGURA 51 - Razão I_D/I_G em função do aumento da temperatura de pirólise das amostras do grupo III..... | 89 |
| FIGURA 52 - Espectros Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) das amostras de carbono <i>template</i> do grupo II: (a) C-6; (b) C-7; (c) C-8; (d) C-9..... | 90 |
| FIGURA 53 - Difrátogramas das amostras de carbono <i>template</i> do grupo I: (a) C-1; (b) C-2; (c) C-3; (d) C-4; (e) C-5..... | 92 |
| FIGURA 54 - Difrátogramas das amostras de carbono <i>template</i> do grupo II: (a) C-6, (b) C-7, (c) C-8; (d) C-9..... | 92 |
| FIGURA 55 - Difrátogramas das amostras de carbono <i>template</i> do grupo III: (a) C-6; (b) C-6A; (c) C-6B; (d) C-6C..... | 93 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 56 - Valores de d_{002} em função do aumento da temperatura de pirólise das amostras do grupo III..... | 96 |
| FIGURA 57 - Espectro (^{13}C -CP-MAS-RMN) da amostra C-3..... | 97 |
| FIGURA 58 - Espectro EDS da amostra C-8..... | 94 |
| FIGURA 59 - Fotomicrografias da amostra C-1, mostrando a presença de pequenas partículas distribuídas sobre grandes placas de carbono..... | 98 |
| FIGURA 60 - Fotomicrografias da amostra C-2, com diferentes magnificações..... | 99 |
| FIGURA 61 - Fotomicrografias da amostra C-3 em diferentes magnificações.. | 99 |
| FIGURA 62 - Fotomicrografias da amostra C-4 em diferentes magnificações..... | 99 |
| FIGURA 63 - Fotomicrografias da amostra C-5 em diferentes magnificações..... | 100 |
| FIGURA 64 - Fotomicrografias das amostras do grupo II: (a) C-6; (b) C-7; (c) C-8; (d) C-9..... | 100 |
| FIGURA 65 - Fotomicrografias da amostra C-6 (a) e das amostras do grupo III: (b) C-6A; (c) C-6B; (d) C-6C..... | 101 |
| FIGURA 66 - Espectros IV das amostras PVG/Fe/PFA: (a) PVG; (b) PVG/Fe/PFA-1; (c) PVG/Fe/PFA-2; (d) PVG/Fe/PFA-3..... | 103 |
| FIGURA 67 - Espectros RD-IV das amostras PVG/Fe/PFA: (a) PVG; (b) PVG/Fe/PFA-1; (c) PVG/Fe/PFA-2; (d) PVG/Fe/PFA-3..... | 104 |
| FIGURA 68 - Espectros Raman (632,8 nm) das amostras de carbono <i>template</i> obtidas na presença de catalisador metálico: (a) C/Fe-1; (b) C/Fe-2; (c) C/Fe-2A; (d) C/Fe-3..... | 105 |
| FIGURA 69 - Difrátogramas das amostras de carbono <i>template</i> contendo catalisador metálico: (a) C/Fe-2; (b) C/Fe-2A; (c) C/Fe-3..... | 107 |
| FIGURA 70 - Fotomicrografias da amostra C/Fe-1: (a) aumento de 3500 vezes; (b) aumento de 16500 vezes..... | 108 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 71 - Fotomicrografias das amostras contendo catalisador metálico: (a) C/Fe-2, com aumento de 150 vezes; (b) C/Fe-2, com aumento de 4800 vezes; (c) C/Fe-2A, com aumento de 200 vezes; (d) C/Fe-2A, com aumento de 3200 vezes..... | 109 |
| FIGURA 72 - Fotomicrografia da amostras C/Fe-3: aumento de 3300 vezes... | 109 |
| FIGURA 73 - Fotomicrografia da amostra C/Fe-3, com aumento de 14000 vezes..... | 110 |
| FIGURA 74 - Fotomicrografia da amostra C/Fe-3, com aumento de 40000 vezes..... | 110 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABELA I - | Principais propriedades do grafite (<i>no plano ab</i>) e do diamante..... | 6 |
| TABELA II - | Condições experimentais da preparação dos nanocompósitos PVG/PFA..... | 48 |
| TABELA III - | Amostras de carbono extraído obtidas após a pirólise das amostras PVG/PFA e PVG/Fe/PFA e a dissolução da matriz vítrea..... | 52 |
| TABELA IV - | Atribuições tentativas das principais bandas presentes no espectro IV do PFA..... | 59 |
| TABELA V - | Características das bandas D e G mostradas nos espectros das amostras do grupo I (Figura 47), grupo II (Figura 48) e do grupo III (Figura 49), segundo metodologia de deconvolução mostrado na Figura 50..... | 88 |
| TABELA VI - | Dados obtidos a partir da deconvolução dos espectros presentes na Figura 50. Os valores de L_a foram calculados segundo a Equação 2..... | 91 |
| TABELA VII - | Dados obtidos a partir dos difratogramas de raios-X das amostras de carbono <i>template</i> dos grupos I, II e III..... | 95 |
| TABELA VIII - | Características das bandas D e G dos espectros Raman das amostras do grupo IV, mostrados na Figura 66..... | 106 |
| TABELA IX - | Características dos difratogramas de raios-X das amostras do grupo IV, mostrados na Figura 69..... | 107 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A = ampère

Å = angstron

ác. = ácido

Ar = argônio

C = carbono

CIG = compostos de intercalação de grafite

cal = calorias

cm = centímetro

cos = coseno

cP = centipoise

CV = carbono vítreo

CVD = *chemical vapor deposition* (deposição química por vapor)

^{13}C -CP-MAS-RMN = ressonância magnética nuclear de ^{13}C com rotação em ângulo mágico e polarização cruzada

d_{002} = distância interplanar dos planos 002

DRX = difratometria de raios-X

dyn = dinas

EDS = espectroscopia de dispersão de elétrons

E_F = Energia do nível de Fermi

eV = elétrons-volt

FA = álcool furfurílico

FCD = = filmes de carbono e diamante

g = gramas

GPa = gigapascal

h = hora

helio = gás hélio

HOPG = *highly oriented pyrolytic graphite* – grafite pirolítico altamente orientado

HRTEM = *high resolution transmission electron microscopy* – microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

I_D = intensidade da banda D

I_G = intensidade da banda G

IV = infravermelho

k = constante = 0,9 para cristalitos esféricos

K = Kelvin

KeV = kilo elétrons-volt

KV = kilovolt

L = litros

L_a = dimensão do cristalito ao longo do plano basal

L_c = dimensão do cristalito ao longo do eixo c

m = metros

m^2 = metro quadrado

mA = miliampére

MEV = microscopia eletrônica de varredura

mg = miligrama

MHZ = mega-hertz

min = minutos

mL = mililitros

mm = milímetros

MWCNT = *multi-walled carbon nanotubes* - nanotubos de carbono de camadas múltiplas

nm = nanômetros

NTC = nanotubos de carbono

°C = graus Celsius

P = pressão

PAN = poli-acrilonitrila

PFA = poli-álcool furfurílico

PI = poli-imida

ppm – partes por milhão

PPV = poli-fenil vinileno

PVA = álcool poli-vinílico

PVAC = acetato de poli-vinila

PVG = vidros porosos Vycor

PVG/C = nanocompósito formado pelo PVG e carbono

PVG/Fe/PFA = nanocompósito formado pelo PVG, partículas de ferro ou moléculas de ferroceno e o PFA

PVG/PFA = nanocompósito formado pelo PVG e o PFA.

rad = radianos

RD-IV = infravermelho em modo reflectância difusa

s = segundos

SWCNT = *single-walled carbon nanotubes* - nanotubos de carbono de camada única

T = temperatura

TMS = tetrametilsiloxano

Torr = Torricelli

u.a. = unidades arbitrárias

UV-Vis = ultravioleta visível

W = watts

θ = ângulo de Bragg

λ = comprimento de onda

δ = deformação angular

ν = deformação axial ou estiramento

β = largura a meia altura

Ω = ohm

ω = omega

μm = micrometros

RESUMO

Esta dissertação objetivou o desenvolvimento de um método *template* de síntese de novas formas de carbono, utilizando-se a pirólise, em atmosfera inerte, do poli-álcool furfurílico (PFA) pré-impregnado no interior de vidros porosos Vycor (PVG). A obtenção e subsequente pirólise do PFA livre também foi estudada para posterior comparação.

O PVG é um material formado basicamente por SiO_2 , com uma rede aleatória de poros nanométricos tridimensionais, interconectados entre si, contendo grupamentos Si-OH ácidos ($\text{pK}_a \sim 9$) em sua superfície. Desta forma, os poros do PVG foram utilizados como matriz hospedeira para a obtenção de nanocompósitos PVG/PFA através da polimerização *in situ* do álcool furfurílico (FA). Os nanocompósitos inéditos PVG/PFA foram caracterizados através das técnicas de IV, RD-IV, UV-Vis, ^{13}C -CP-MAS-RMN e ^{29}Si -CP-MAS-RMN, que confirmam a formação do polímero com as mesmas características da resina de PFA formadas através da polimerização do FA em ambiente livre. Através deste conjunto de técnicas também foi possível identificar uma forte interação entre os grupamentos silanóis da superfície dos poros do PVG e o polímero formado em seu interior.

Após a caracterização foi realizada a etapa de pirólise das amostras, sendo que os nanocompósitos PVG/C formados foram caracterizados pelas espectroscopias Raman, ^{13}C -CP-MAS-RMN e ^{29}Si -CP-MAS-RMN, que confirmam a formação de carbono desordenado no interior do PVG. Os nanocompósitos PVG/C foram posteriormente tratados com HF, para a dissolução da fração vítrea do nanocompósito e o carbono *template* obtido como fração insolúvel foi caracterizado pelas espectroscopias IV, Raman, DRX, ^{13}C -CP-MAS-RMN e MEV. Todas as amostras de carbono *template* formadas apresentaram características diferentes entre si e também diferentes das notadas para o carbono formado pela pirólise do PFA livre.

Um outro conjunto de amostras foi preparado na presença de catalisador metálico (partículas de Fe ou moléculas de ferroceno) através de diferentes metodologias. O tipo de polímero formado nos nanocompósitos PVG/Fe/PFA apresentou características similares àqueles formados nas amostras sem catalisador metálico. Entretanto, as amostras de carbono *template* obtidas na presença de catalisador metálico são mais cristalinas e mais homogêneas. Na amostra preparada com Fe metálico como catalisador ocorreu a formação de nanotubos de carbono em pequena quantidade, indicando um alto potencial para esta metodologia na busca de rotas alternativas de síntese destes materiais.

Palavras-chave: poli-álcool furfurílico; carbono vítreo; síntese *template*.

ABSTRACT

This dissertation aims the development of methods for template synthesis of new forms of carbon. These template methods are based on the pyrolysis, in inert atmosphere, of polyfurfuryl alcohol (PFA) polymerized in situ within the pores of the Porous Vycor Glass (PVG). The synthesis and subsequent pyrolysis of the free PFA was also studied for comparison.

PVG is a material formed basically by SiO_2 , with a tridimensional, random and interconnected pore structure (with nanometric dimensions) with acid Si-O-H groups in its surface. This way, the PVG pores were used as host matrix for the formation of PVG/PFA nanocomposites by in situ polymerization of furfuryl alcohol (FA). The original nanocomposites PVG/PFA were characterized by IR, DR-IR, UV-Vis spectroscopy, ^{13}C -CP-MAS-NMR and ^{29}Si -CP-MAS-NMR. These techniques confirmed that the polymer obtained inside the pores of PVG has the same characteristics of the PFA resin obtained by the FA polymerization in free environment. By this group of techniques was also possible to identify a strong chemical interaction between the silanol groups of PVG and the PFA formed within its pores.

All the obtained PVG/PFA samples were pyrolyzed and the polymer was converted into carbon, resulting in PVG/C nanocomposites, which were characterized by ^{13}C -CP-MAS-NMR, ^{29}Si -CP-MAS-NMR and Raman spectroscopy. These techniques confirmed the formation of a disordered carbon inside the PVG pore structure. The nanocomposites PVG/C were later treated with HF solution, and the glassy fraction of then was dissolved. The template carbon collected as the insoluble fraction was characterized by IR, DRX, ^{13}C -CP-MAS-NMR, ^{29}Si -CP-MAS-NMR, MEV and Raman spectroscopy. All carbon template samples showed different characteristics from the carbon sample obtained by the pyrolysis of the free PFA.

Another set of samples was prepared in the presence of a metallic catalyst (Fe particles or ferrocene molecules) by different methodologies. The polymer formed in the PVG/Fe/PFA nanocomposites showed similar characteristics to that obtained in the samples prepared without the metallic catalyst. However, the template carbons sample obtained in the presence of metallic catalyst are more crystalline and homogeneous. In the sample prepared in the presence of metallic iron particles the formation of carbon nanotubes occurs, in lower yield. This last result showed that the template method proposed in this work has a high potential in the search of new routes for the synthesis of this important material.

Keywords: polyfurfuryl alcohol, glassy carbon, template synthesis

1- INTRODUÇÃO

1.1- PRELIMINARES

O carbono é um dos elementos mais abundantes existentes na natureza, onde encontra-se livre em três formas alotrópicas principais: grafite, diamante e carbono amorfo. Particularmente, o grafite e o diamante são dois materiais que, embora sejam formados igualmente por arranjos de ligações covalentes entre átomos de carbono, possuem características bastante distintas. O grafite é um material opaco, extremamente mole, com pequeno brilho metálico e um ótimo condutor de eletricidade [1], enquanto que o diamante é transparente, de alta dureza e isolante [1,2]. Esta grande abrangência de possibilidades é uma das características que torna o carbono um elemento bastante interessante.

A partir de 1960, os estudos envolvendo materiais a base de carbono tiveram um grande impulso devido a produção de diamante sintético sob condições excepcionais de temperatura e pressão [3]. Esta descoberta gerou um grande impacto na ciência do carbono, e teve como consequência imediata a síntese do primeiro grafite pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite* - HOPG) [4].

Em 1969, uma nova forma alotrópica de carbono, conhecida como “carbono branco”, foi produzida durante a sublimação do grafite pirolítico a baixa pressão [5]. A descoberta de uma nova forma de um elemento puro é uma ocorrência bastante rara, especialmente para um elemento comum como o carbono. Estas seqüências de descobertas incentivaram os pesquisadores para o estudo de novas estruturas de carbono. Um exemplo foi a descoberta, em 1985, de uma nova forma alotrópica de carbono elementar conhecida como fulereno [6]. Este material foi primeiramente

preparado através do método de vaporização em laser durante experimentos visando compreender mecanismos de formação de longas cadeias de carbono no espaço interestrelar. O material predominante formado consistia de espécies formadas por moléculas contendo 60 átomos de carbono, arranjados em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de “bola de futebol” (*buckyballs*). Atualmente, o método mais eficiente para a produção de fulerenos é o método de arco de corrente entre eletrodos de grafite sob alta pressão de hélio [7]. A descoberta dos fulerenos rendeu a H. W. Kroto e R. E. Smalley o Prêmio Nobel de Química de 1996.

As pesquisas científicas envolvendo os fulerenos cresceram significativamente após a sua descoberta, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novos métodos de síntese, funcionalização e estudos de propriedades [1]. Isto ocasionou um maior interesse no estudo de estruturas baseadas em carbono puro, levando à descoberta de uma série de novas formas, como os chamados *bucky-onions* [8] e os nanotubos de carbono [9].

Além dos alótropos citados anteriormente, existe uma infinidade de outras formas de carbono que vêm sendo estudadas e que apresentam importantes aplicações, principalmente as diferentes formas conhecidas como carbono desordenado [1,10]. Estes materiais são classificados através das condições de preparo, sendo que suas diferentes propriedades abrem amplas perspectivas de aplicações tecnológicas. Um exemplo dentro desta classe de materiais é o carbono vítreo (CV), um material amorfo produzido pela degradação lenta e controlada de polímeros precursores à temperaturas da ordem de 900-1000 °C [1,10], que tem sido utilizado, por exemplo, na construção de eletrodos em baterias de íons de lítio, devido à sua alta capacidade de intercalação de lítio.

As características de cada um dos alótropos de carbono citados anteriormente, suas principais propriedades e as diferenças básicas existentes entre eles serão discutidas com maior profundidade na próxima seção.

1.2- FORMAS DE CARBONO

1.2.1- GRAFITE E DIAMANTE

As duas formas alotrópicas de carbono mais conhecidas são o grafite e o diamante, sendo que a estabilidade entre estas duas espécies pode ser explicada através do diagrama de fases do carbono, mostrado na Figura 1 [10,11]. As linhas sólidas presentes no diagrama representam o equilíbrio na interface entre as diferentes fases. Neste diagrama nota-se que, em condições normais de temperatura (T) e pressão (P), o grafite é a fase mais estável. Podemos diferenciar ainda, pelo diagrama presente na Figura 1, algumas regiões importantes e representadas por letras maiúsculas, listadas a seguir:

A - Síntese comercial do diamante a partir do grafite, na presença de catalisador;

B - Relação P/T limite para a transformação do grafite em diamante (transformação sólido-sólido);

C – Relação P/T limite para a ocorrência de uma transformação sólido-sólido de diamante em grafite;

D – Região onde um monocristal de grafite converte-se em diamante hexagonal;

B, E, F – Ciclo de conversão do grafite (ou do diamante hexagonal) em diamante cúbico;

G, H, I – Percurso no qual um monocristal de grafite é comprimido na direção do eixo *c*, à temperatura ambiente, visando sua conversão a diamante cúbico, sendo este caminho reversível após a diminuição da pressão [11].

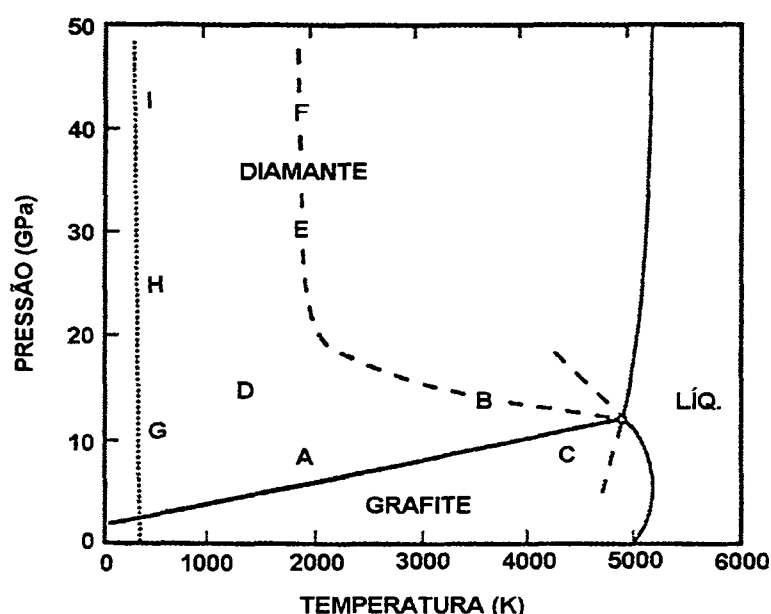


Figura 1- Uma versão recente do diagrama de fases do carbono [11].

Adicionalmente, alguns pesquisadores têm identificado outras fases *bulk* do carbono, como por exemplo o carbeno hexagonal (cadeias do tipo $\text{---C}\equiv\text{C---}$) [12] e os carbolitos (carbenos de baixa densidade, $1,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [13]. Entretanto não existe, ainda, conhecimento suficiente relacionado à estas e outras fases *bulk* de carbono, para que estas possam ser incluídas em diagramas de fase do tipo daquele presente na Figura 1. Da mesma maneira, não existe nenhuma proposta de diagrama de fases contendo os fulerenos, os nanotubos de carbono e todas as novas formas de carbono produzidas nas últimas décadas. O diagrama de fases do carbono serve

ainda como uma espécie de “guia histórico” para a produção de diamante sintético. Além disso, é a partir deste diagrama de fases que muitos pesquisadores prevêm, ainda, a descoberta de uma variedade de outras novas fases de carbono *bulk* [10].

O grafite é um material lamelar que apresenta uma estrutura cristalina hexagonal altamente anisotrópica, exibindo um brilho semimetálico, uma boa condutividade elétrica no plano basal (*ab*) e pequena condutividade ao longo do eixo *c*. Já o diamante é um material isolante (*band gap* = 5,5 eV) que apresenta uma fase cúbica isotrópica [1,2]. Em termos de propriedades mecânicas, o grafite é um material extremamente mole (possui altos valores de módulo elástico), enquanto que o diamante é o material natural mais duro (não deformável). Dentre todos os materiais, o diamante, juntamente com o grafite (no plano), exibem as maiores condutividades térmicas e os maiores pontos de fusão [14]. As principais propriedades apresentadas pelo grafite (*no plano ab*) e pelo diamante encontram-se listadas na Tabela I.

A origem das diferentes propriedades apresentadas pelo carbono e pelo diamante, que são igualmente formados por um arranjo de ligações covalentes entre átomos de carbono, pode ser justificada pelas diferentes estruturas destes materiais.

O carbono possui número atômico seis ($Z=6$), o que lhe confere a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^2$. A partir desta configuração, um átomo de carbono apresenta quatro elétrons de valência, podendo estar hibridizado de três formas diferentes, sp , sp^2 e sp^3 , conforme mostrado na Figura 2 [15]. A formação dos orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 no carbono é devido a sobreposição dos orbitais *s* e *p* da camada de valência.

Tabela I- Principais propriedades do grafite (*no plano ab*) e do diamante [1].

| <i>Propriedade</i> | <i>Grafite</i> | <i>Diamante</i> |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Estrutura cristalina | Hexagonal | Cúbica |
| Grupo espacial | D_{6h}^4 | O_h^7 |
| Distância interplanar (Å) | 3,354 | 3,567 |
| Densidade (g.cm ⁻³) | 2,26 | 3,515 |
| Condutividade térmica (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹) | 30 | ~25 |
| Módulo elástico (GPa) | 1060 | 107,6 |
| Compressibilidade (cm ² .dyn ⁻¹) | $2,98 \times 10^{-12}$ | $2,26 \times 10^{-13}$ |
| Dureza Mohs | 0,5 | 10 |
| Band gap (eV) | -0,04 | 5,47 |
| Mobilidade de elétrons (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) | 20,0 | 1800 |
| Resistividade (Ω.cm) | 50×10^{-6} | ~10 ²⁰ |
| Constante dielétrica (ω) | 3,0 | 5,58 |
| Índice de refração (visível) | - | 2,4 |
| Ponto de fusão (K) | 4450 | 4500 |
| Expansão térmica (K ⁻¹) | -1×10^{-6} | ~1 x 10 ⁻⁶ |
| Modo Raman mais intenso (cm ⁻¹) | 1582 | 1331 |

No carbono sp^3 (Figura 2-c), todos os quatro elétrons de valência encontram-se igualmente distribuídos em quatro orbitais híbridos degenerados do tipo sp^3 . Nesta configuração, o átomo de carbono central possui seus 4 elétrons localizados nos vértices de um tetraedro regular. As ligações formadas são do tipo σ , e o ângulo formado entre estas ligações é de 109°28'.

Para o carbono sp^2 (Figura 2-b), 3 elétrons encontram-se igualmente distribuídos em três orbitais híbridos degenerados e simétricos (ligações σ) e o quarto elétron restante no orbital p é capaz de formar uma ligação π ($p-p$) com outro orbital p . A configuração estrutural apresentada neste caso é do tipo trigonal plana (120°).

Já o carbono sp (Figura 2-a), dois elétrons formam dois orbitais híbridos simétricos (ligações σ) e os dois elétrons restantes formam duas ligações do tipo π . A configuração estrutural para a hibridização sp é linear, com um ângulo de 180° entre as ligações.

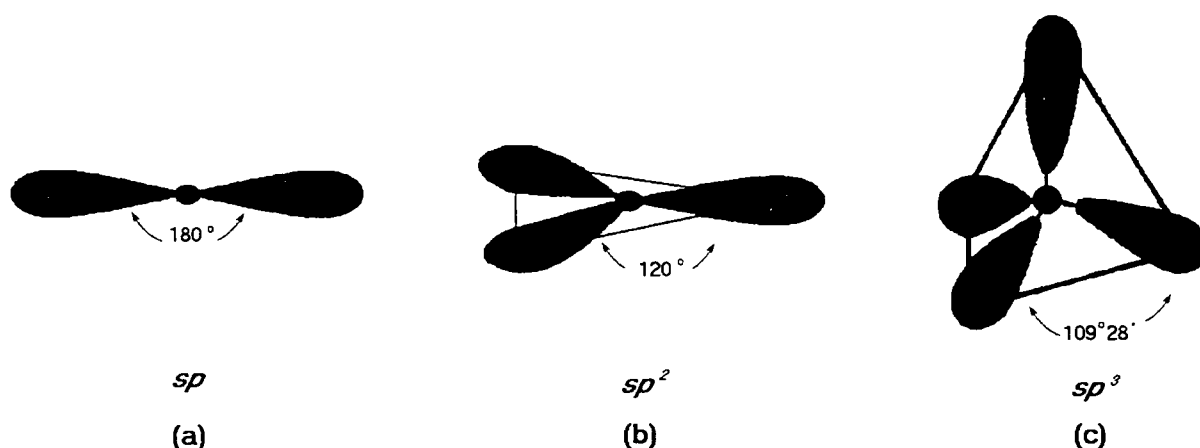


Figura 2- Estruturas de hibridização possíveis do átomo de carbono: (a) hibridização sp (linear, 180°); (b) sp^2 (trigonal plana, 120°); (c) sp^3 (tetraédrica, $109^\circ28'$) [15].

A estrutura cristalina do grafite é formada por várias camadas gráficas, sendo que nestas camadas os átomos de carbono estão arranjados de forma a constituir uma espécie de “colmeia” (Figura 3). Os átomos de carbono encontram-se unidos por ligações covalentes, onde a distância entre estes átomos no plano basal é de $1,42 \text{ \AA}$, e a hibridização é do tipo sp^2 . A distância interplanar entre duas

camadas (ou folhas) de grafite consecutivas ao longo do eixo c é de 3.354 \AA (quase duas vezes maior que a distância de ligação C-C), sendo que as interações entre os átomos de carbono de camadas distintas são formadas por forças fracas do tipo Van der Waals [1]. Estas fracas interações permitem que uma folha de grafite possa deslizar (na ausência de vácuo) sobre uma outra camada de grafite, garantindo uma ótima propriedade lubrificante para estes materiais [1].

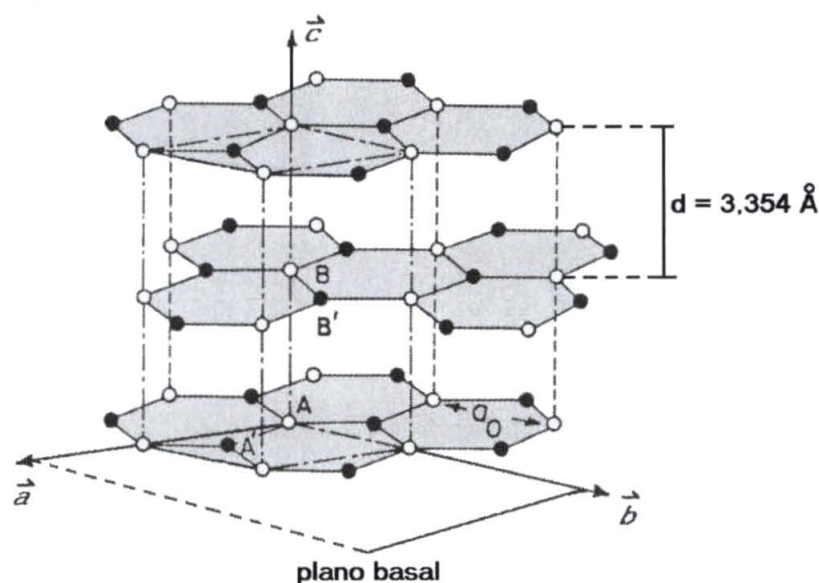


Figura 3- Representação da estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite [1].

Por outro lado, a estrutura cristalina do diamante é completamente diferente. No diamante, cada átomo de carbono encontra-se covalentemente ligado a quatro outros átomos de carbono localizados nos vértices de um tetraedro regular, com uma distância interplanar de $1,54 \text{ \AA}$, apresentando uma hibridização do tipo sp^3 (Figura 4) [1].

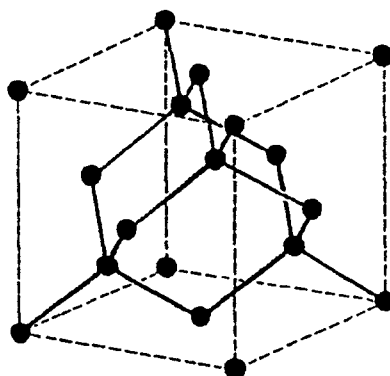


Figura 4- Representação da estrutura cristalina cúbica de um cristal ideal de diamante [1].

Tanto o grafite como o diamante são materiais que podem ser produzidos em laboratório. O grafite natural pode ser encontrado em diferentes partes do mundo, podendo apresentar alguns milímetros de comprimento e larguras tipicamente menores que 0,1 mm. Porém, o grafite natural contém defeitos em sua estrutura, apresentando planos entrelaçados (ou enrolados) e também impurezas químicas tais como Fe e outros metais de transição [1]. Esta desordem tem um significativo efeito no valor do tamanho do cristalito ao longo do plano basal e também na distância interplanar, uma vez que a interação entre os átomos de carbono de diferentes planos torna-se fraca. Como consequência disso, impurezas podem entrar em alguns sítios tanto no plano basal como entre os planos do grafite, acarretando na presença de átomos (ou moléculas) dopantes, intercaladas entre tais planos.

A introdução de espécies convidadas entre as lamelas do grafite produz espécies chamadas de compostos de intercalação de grafite (CIG) [1,10,16]. Nos CIGs do tipo doadores, elétrons são transferidos da espécie intercalada (doadora) para as camadas do grafite, elevando assim o nível de Fermi (E_F) nos estados

eletrônicos do grafite e aumentando a concentração de elétrons e a mobilidade eletrônica em duas ou três ordens de magnitude. De forma contrária, para os CIGs receptores, elétrons são transferidos das camadas do grafite para a espécie intercalada (geralmente molecular), abaixando o valor de E_F no grafite. A condutividade elétrica nos CIG (doadores e receptores) ocorre predominantemente no plano basal, e os altos valores observados são resultantes da grande quantidade de carga transferida entre o intercalado e o intercalante [16].

Um material grafitico de alta qualidade freqüentemente utilizado em laboratório é o chamado grafite pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite* - HOPG) [1,4,17], que é preparado pela pirólise de hidrocarbonetos à temperaturas acima de 2000 °C e subsequente tratamento térmico à temperaturas mais altas. Quando aquecido acima de 3000 °C, o HOPG exhibe propriedades eletrônicas, térmicas, mecânicas e de transporte excepcionais, mostrando um alto grau de alinhamento do eixo *c*. Para estes materiais, a ordem cristalina estende-se até aproximadamente 1 µm ao longo do plano basal e aproximadamente 0,1 µm ao longo do eixo *c*. O grau da ordem estrutural e o alinhamento do eixo *c* podem variar através de um maior controle dos parâmetros do processo, tais como a temperatura de pirólise e o tratamento térmico para grafitização.

Ao contrário do grafite, o diamante natural é um material bastante raro. As impurezas presentes na estrutura do diamante são muito importantes, uma vez que tais impurezas provocam mudanças na condutividade térmica e elétrica deste material. Estas modificações nas propriedades encontram aplicações principalmente em processos industriais. Os melhores diamantes naturais contém impurezas com concentrações de aproximadamente 0,1 ppm. Somente algumas espécies químicas são capazes de entrarem como substituintes no retículo do diamante, uma vez que

uma possível dopagem feita em diamantes sintéticos, por exemplo, apresenta níveis de concentração muito baixos (0,01 ppm). Esta situação é similar à observada no grafite, onde a presença de impurezas em sua estrutura também é limitada [1].

Os chamados diamantes sintéticos são materiais que crescem sob condições de alta pressão e temperatura, tendo a mesma estrutura e defeitos observados no diamante natural. Porém, a quantidade de impurezas (átomos de nitrogênio, por exemplo) observadas em diamantes sintéticos de alta qualidade é muito menor [1].

Mais recentemente, filmes de diamante têm sido preparados através do método de deposição química de vapor (*chemical vapor deposition* - CVD) [18-20] em uma variedade de substratos, tais como Si, quartzo, Ni e W [21]. Estes filmes produzidos por CVD geralmente são policristalinos, randomicamente orientados, consistindo de pequenos cristalitos de diamante, além de apresentarem algumas ligações sp^2 em sua estrutura.

Além dos filmes de diamante, outros materiais como os filmes de carbono diamante (FCD) são bastante estudados [22,23], sendo que estes materiais se destacam pela mistura de ligações do tipo sp^2 e sp^3 e altas concentrações de hidrogênio. Os filmes de FCD são tecnologicamente importantes, sendo materiais de alta dureza, quimicamente inertes, isolantes e compatíveis com o tecido humano.

1.2.2- FULERENOS

Os fulerenos foram descobertos por Kroto *et al.* [6] em uma tentativa de explicar a formação de longas cadeias de carbono no espaço interestrelar. Nestes

experimentos, *clusters* de carbono foram produzidos através da técnica de vaporização por laser em um disco de grafite. A espécie predominante formada consistia de moléculas contendo 60 átomos de carbono (C_{60}), detectadas por espectrometria de massa, sendo que o C_{60} era a molécula mais estável presente no produto. Esta estabilidade pode ser justificada através da estrutura altamente simétrica proposta para o C_{60} , que consiste em um icosaedro regular formado por 60 átomos de carbono distribuídos em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de “bola de futebol” (*bucky-balls*), conforme mostrado na Figura 5.

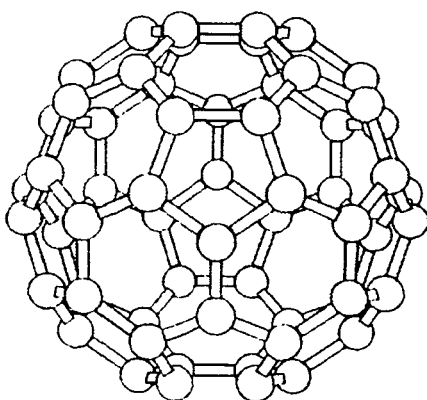


Figura 5- Estrutura da molécula C_{60} (*Buckminsterfullerene*) [1].

O nome fulereno foi dado por Kroto e Smalley para a família de moléculas, observadas na fase gasosa, contendo de 30 a 100 átomos de carbono, devido à semelhança dessas moléculas com a cúpula geodésica determinada e montada pelo arquiteto R. Buckminster Fuller [24].

Posteriormente, Krätschmer *et al.* [7] produziram grandes quantidades de fulerenos através do método de arco de corrente entre eletrodos de grafite sob alta pressão de hélio. A possibilidade de preparação dos fulerenos em grandes quantidades abriu um grande campo de investigação para estas espécies.

As primeiras fotomicrografias dos fulerenos foram apresentadas por Iijima [25], mostrando pequenas partículas esféricas e concêntricas de carbono grafitizado alcançando de 30 a 70 Å de diâmetro. O espaçamento entre estas camadas concêntricas de carbono era de 3,4 Å, o qual corresponde aproximadamente a distância entre os planos 002 do grafite.

Conforme mencionado anteriormente, os 60 átomos de carbono estão localizados nos vértices de um icosaedro regular, sendo que estes átomos encontram-se distribuídos em 20 hexágonos e 12 pentágonos. Embora seja sugestivo que todos os sítios de carbono presentes nesta estrutura sejam equivalentes, nota-se que existem, na verdade, três distâncias de ligações diferentes: uma entre átomos de carbono dos hexágonos; uma outra entre átomos de carbono dos pentágonos, e; uma terceira correspondente a junção de um hexágono e um pentágono. Assim, nota-se que a molécula de C_{60} não apresenta somente átomos de carbono com os mesmos ângulos de ligação, podendo apresentar, além da hibridização sp^2 , alguns sítios contendo átomos de carbono com ligações sp^3 [1]. Estas características estruturais apresentadas pelos fulerenos são de extrema importância no estudo de suas propriedades. Dentre elas, as propriedades físicas e de transporte dos fulerenos são algumas das mais compreendidas.

A química dos fulerenos tem sido, até o momento, dominada pelos estudos envolvendo a estabilidade química na presença de gases reativos [26], estudos envolvendo a incorporação de espécies dopantes no interior de sua estrutura e também estudos de outros fulerenos correlatos, como os C_{28} , C_{32} , C_{70} , etc [27,28].

Um exemplo envolvendo a incorporação de espécies dopantes na estrutura do C_{60} é a reação destes com metais alcalinos para produzir sólidos apresentando composições do tipo K_3C_{60} . Esta estrutura consiste de um arranjo de *clusters* C_{60} no

qual íons K^+ ocupam um sítio octaédrico e dois tetraédricos para cada unidade de C_{60} . Este composto torna-se um material supercondutor à temperaturas abaixo de 18 K. A condutividade observada para fulerenos dopados pode ser justificada segundo o mesmo mecanismo de condução explicada no item anterior para os CIG.

A síntese de espécies formadas por carbono puro na forma de C_{60} e outros fulerenos estimularam um grande interesse no estudo de novas estruturas formadas por camadas de grafite, como por exemplo os chamados *bucky-onions* (formados por camadas esféricas e concêntricas de grafite) [8] e os nanotubos de carbono (formados por camadas cilíndricas e concêntricas de grafite) [9], que serão melhor discutidos no próximo item.

1.2.3- NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono (NTC) são materiais cuja estrutura química básica é formada por uma folha de grafite enrolada, em dimensões nanométricas, com suas extremidades fechadas por uma espécie de “abóboda” de grafite, formando uma cavidade interna oca, conforme esquematicamente mostrado na Figura 6 [1].

Os NTC foram descobertos por Iijima em 1991 como produtos minoritários da síntese dos fulerenos [9]. Na Figura 7 estão representadas as fotomicrografias de alta resolução (HRTEM) dos primeiros NTC descritos. Pode-se notar que tratam-se de materiais contendo camadas de grafite concêntricas, distanciando-se entre si por 0,34 nm, de maneira análoga à separação existente entre os planos 002 do grafite (Figura 3).

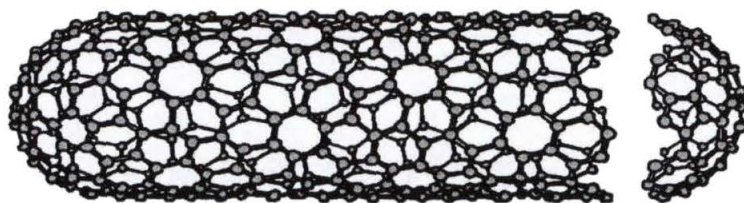


Figura 6- Representação esquemática da estrutura básica de um NTC [1].

Na Figura 7 observa-se três NTC contendo um diferente número de camadas concêntricas de grafite (5, 2 e 7 nas Figuras 7-a, 7-b, 7-c, respectivamente). Nota-se também a ocorrência de diferentes diâmetros internos (6,7; 5,5 e 6,5 nm para as Figuras 7-a, 7-b e 7-c, respectivamente) [9]. As propriedades dos NTC estão diretamente relacionadas com o número de camadas concêntricas, bem como com o seu diâmetro interno, como será discutido posteriormente.

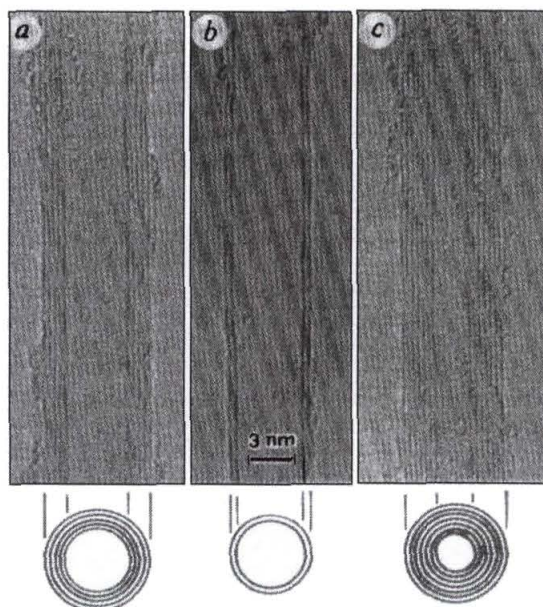


Figura 7- Fotomicrografia obtida por HRTEM de NTC: (a) 5 camadas de grafite; (b) 2 camadas de grafite; (c) 7 camadas de grafite. Na parte da baixo da Figura está representado esquematicamente a seção transversal de cada nanotubo [9].

Existem inúmeras maneiras de se enrolar uma folha de grafite e formar tubos helicoidais. Dependendo da largura da folha de grafite, esta pode enrolar-se e formar nanotubos com diferentes estruturas e propriedades [29-31]. Para melhor compreender a estrutura de um NTC, a Figura 8 mostra um diagrama esquemático do enrolamento da folha de grafite. A Figura 8-a apresenta uma folha de grafite aberta, onde a linha mais escura está representando o eixo central, em torno do qual uma folha de grafite se enrola. As Figuras 8-b e 8-c mostram a seqüência de enrolamento de uma folha de grafite para formar os NTC. Nota-se que, de acordo com o eixo central pelo qual a folha de grafite se enrola, espera-se características diferenciadas para o material obtido.

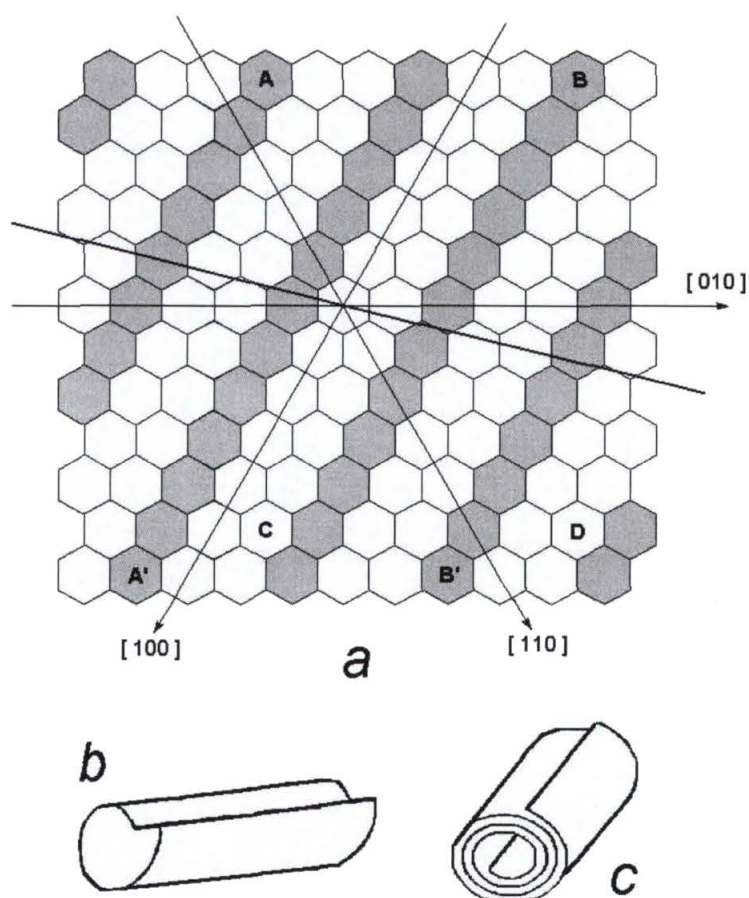


Figura 8- Diagrama esquemático do enrolamento de uma folha de grafite [9].

Um nanotubo contendo uma única camada de grafite pode apresentar estruturas segundo três geometrias básicas: *armchair*, *zigzag* e *chiral*, mostradas na Figura 9. Cálculos teóricos mostraram que todos os nanotubos do tipo *armchair* são metálicos, e que somente um terço dos nanotubos do tipo *zigzag* e do tipo *chiral* apresentam esta mesma propriedade [29].

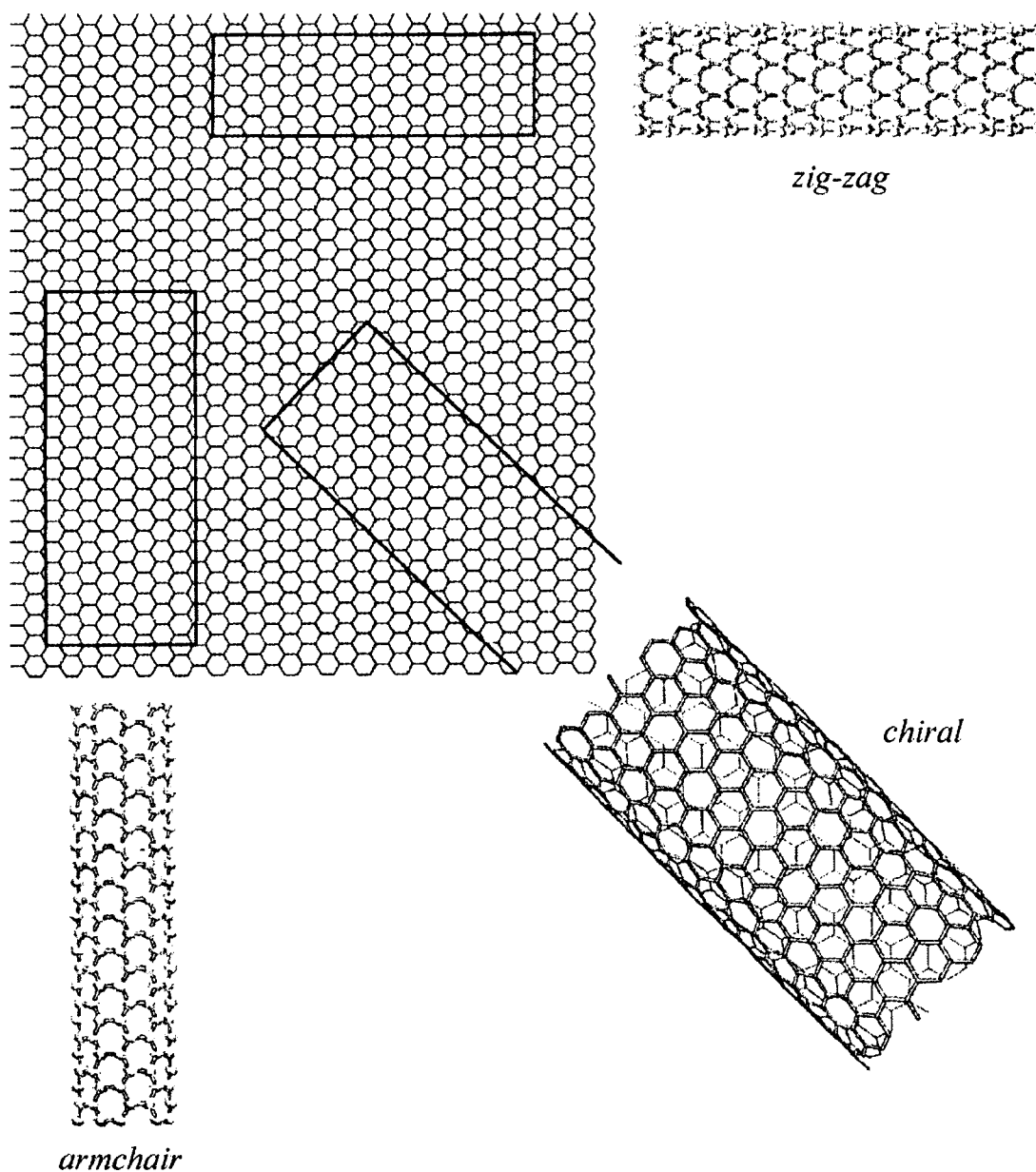


Figura 9 – Estruturas geométricas possíveis de nanotubos de camada única :
armchair, *zigzag* e *chiral* [30].

Os NTC podem ser diferenciados em dois tipos: os NTC de camadas múltiplas (*multi-walled carbon nanotubes* - MWCNT) [9] e os NTC de camada única (*single-walled carbon nanotubes* - SWCNT) [32].

Os MWCNT são materiais constituídos de 2 a 30 camadas concêntricas de grafite, apresentando diâmetros de 10 a 50 nm e comprimentos maiores que 10 μm . Por outro lado, os SWCNT são muito mais finos, com diâmetros entre 1 e 1,4 nm, e são formados por uma única folha de grafite enrolada.

Os MWCNT, foram descobertos como subprodutos da síntese dos fulerenos, e apresentam propriedades que estão relacionadas com o efeito de confinamento quântico dos elétrons ao longo da circunferência formada pelas camadas de grafite. Com o aumento do número de camadas de grafite, ocorre um aumento do caráter semicondutor deste material. Este é um caso extraordinário, onde as propriedades eletrônicas do material está diretamente relacionada a parâmetros geométricos, tratando-se de um exemplo surpreendente das novas propriedades que podem ser encontradas em materiais devido à natureza quantizada da matéria.

Às interessantes propriedades elétricas dos nanotubos somam-se, ainda, a alta resistência mecânica destes materiais, com um módulo de Young excepcionalmente alto, na faixa de terapascal [33,34].

O método de arco de corrente, utilizado para produzir NTC em grandes quantidades, consiste em aplicar uma alta corrente (~80-100 A) em eletrodos cilíndricos de grafite a uma pressão de He de aproximadamente 300 Torr [9,35]. O material é formado na superfície do cátodo, sendo que os nanotubos são encontrados em maior quantidade na região central deste eletrodo. As amostras produzidas apresentam-se na forma de agulhas com diâmetros em escala nanométrica e alguns microns de comprimento [9]. O crescimento dos NTC e a

morfologia desses materiais têm sido extensivamente estudado por vários autores [36,37], sendo ainda pouco compreendido.

A quantidade de MWCNT formada depende principalmente da pressão de He empregada no reator, sendo este, portanto, o parâmetro mais importante na produção destes materiais. A maior quantidade de nanotubos obtida utiliza uma pressão de aproximadamente 500 Torr. Abaixo de 100 Torr não observa-se nenhum NTC, uma vez que nesta última pressão é que observa-se a formação de maiores quantidades de fulerenos. Outro parâmetro importante na produção de MWCNT é a corrente elétrica utilizada na descarga, uma vez que altas correntes podem diminuir o rendimento da síntese destes materiais.

Os MWCNT também podem ser produzidos através do método de vaporização por laser, utilizado quando da descoberta do C_{60} em 1985 [6]. Este método consiste em incidir um feixe de alta potência em um filme de grafite. Entretanto, tal método não pode ser considerado o mais adequado para produzir MWCNT, pois além destes apresentarem um menor comprimento [38], verifica-se ainda a presença de alguns SWCNT na amostra produzida.

Um outro método utilizado para produzir NTC em grandes quantidades é o da decomposição catalítica de hidrocarbonetos [39-43]. Este método consiste basicamente na pirólise de um precursor, geralmente um hidrocarboneto insaturado como acetileno ou benzeno, sob condições adequadas de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera. O mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono ainda é desconhecido. No entanto, sabe-se que a produção destes materiais é facilitada pela ação de um catalisador metálico (Fe, Co, Ni, etc.), cujas partículas atuam como centros nucleantes [39].

Os métodos de preparação dos SWCNT são basicamente os mesmos métodos empregados na síntese dos MWCNT, com condições ajustadas e parametrizadas. Neste caso, entretanto, é indispensável a presença de um catalisador metálico durante a síntese. No método de arco de corrente, por exemplo, ocorre a co-evaporação do carbono e do catalisador metálico. Primeiramente, Fe [40], Co [44,45] e Ni [46,47] foram utilizados como catalisadores. Entretanto, o crescimento dos SWCNT nestas sínteses apresenta baixo rendimento. Em um método aprimorado de produção de SWCNT em maior rendimento, os catalisadores eram compostos por mais de um elemento, como Co-Pt ou Ni-Y [48].

Uma das grandes dificuldades no estudo (e aplicação) dos NTC consiste no fato de que os métodos de síntese produzem amostras altamente heterogêneas (com relação ao diâmetro interno, número de camadas, comprimento, etc.) e desalinhadas (ou seja, com ausência de orientação espacial entre os diferentes NTC obtidos, uns em relação aos outros). Conforme mencionado, as propriedades dos NTC são totalmente dependentes destas variáveis, acarretando em uma ausência de uniformidade para amostras heterogêneas. Levando-se em consideração a dificuldade em purificar e/ou homogeneizar estas amostras, torna-se fundamental o desenvolvimento de novas rotas de síntese (ou o aprimoramento das já existentes) visando a obtenção de amostras puras, homogêneas e alinhadas.

O primeiro resultado apresentado na literatura visando solucionar esta questão foi proposto por Ajayan *et al.* [49] através do corte, utilizando um ultramicrotomo, de um compósito formado entre um polímero e NTC. Este procedimento proporcionou a formação de finas camadas de polímeros contendo um conjunto de nanotubos alinhados.

Uma outra tentativa de obtenção de nanotubos orientados foi descrita por Heer *et al.* [50]. A metodologia proposta consistia em preparar uma dispersão dos nanotubos obtidos pelo método de arco em etanol. A dispersão foi filtrada com um filtro cerâmico contendo poros com diâmetro na faixa de microns. Os nanotubos foram introduzidos no interior do filtro e posteriormente expelidos através de pressão em uma fita polimérica, produzindo uma camada de nanotubos com uma razoável orientação vertical. Várias medidas de transporte foram realizadas com os nanotubos obtidos, notando-se que o filme formado apresentava propriedades anisotrópicas, principalmente em medidas realizadas a baixas temperaturas [50-52]. Uma importante aplicação para estes filmes de nanotubos alinhados consiste em sua utilização como cátodos em fontes para *electron field emission*, podendo ser utilizado na tecnologia de *displays* planos [53]. Entretanto, em todos estes exemplos, os nanotubos encontravam-se unicamente alinhados, não possuindo uma distribuição regular de diâmetro e comprimento, bem como no número de camadas helicoidais.

Para a obtenção de um controle em tais parâmetros, tornou-se necessário estudar mecanismos de síntese capazes de produzirem amostras altamente homogêneas. Dentro desta perspectiva, Li *et al.* [43] descreveram um método para a obtenção de nanotubos uniformes e alinhados, baseado na decomposição térmica de hidrocarbonetos em sílica mesoporosa contendo partículas metálicas no interior destes poros. Desta forma, os poros presentes na matriz atuam como *template* para o crescimento dos nanotubos, além de orientarem o material.

Recentemente, Kyotani *et al.* [51] propuseram um novo método de síntese de nanotubos de carbono com alto grau de orientação e alinhamento. Este método consiste na pirólise de um precursor polimérico incorporado em uma membrana de

alumina porosa. Esta membrana possui uma distribuição regular e retilínea dos poros, produzindo amostras com uma notável homogeneidade. Posteriormente, os nanotubos foram extraídos de sua matriz através de tratamento com HF.

Conforme discutido anteriormente, os NTC apresentam um espaço interno vazio (em escala nanométrica). Este espaço pode ser utilizado como *template* na obtenção de nanopartículas [54,55], ou seja, pode-se utilizar estes espaços vazios para preenchê-los com algum material de interesse, produzindo-se novos materiais nanocompósitos com propriedades singulares. Desta forma, os nanotubos de carbono podem ser utilizados como matriz hospedeira na obtenção de nanopartículas ou nanofios (metais, óxidos, semicondutores, etc.). Para que isto seja possível, torna-se necessário “abrir” os NTC, destruindo a “abóbada” de grafite em suas pontas. Isto pode ser realizado a partir de tratamento deste material em atmosfera oxidante (HNO_3 , O_2 , etc.). Este processo acarreta em uma oxidação seletiva nas extremidades dos NTC, onde existem anéis de carbono de cinco membros. Um exemplo de NTCs com as extremidades abertas pode ser observado na Figura 10 [56].

Um primeiro resultado encontrado na literatura para nanotubos com cavidades preenchidas foi descrito por Ajayan *et al.* [57]. Neste método, os nanotubos de carbono produzidos pelo método de arco foram inicialmente dispersos em uma grade de carbono. A esta grade, adicionou-se chumbo metálico e em seguida aplicou-se um feixe de elétrons de alta potência, fazendo com que o material fundido fosse depositado na superfície do nanotubo. Os nanotubos foram incorporados após tratamento térmico da grade sob atmosfera oxidante.

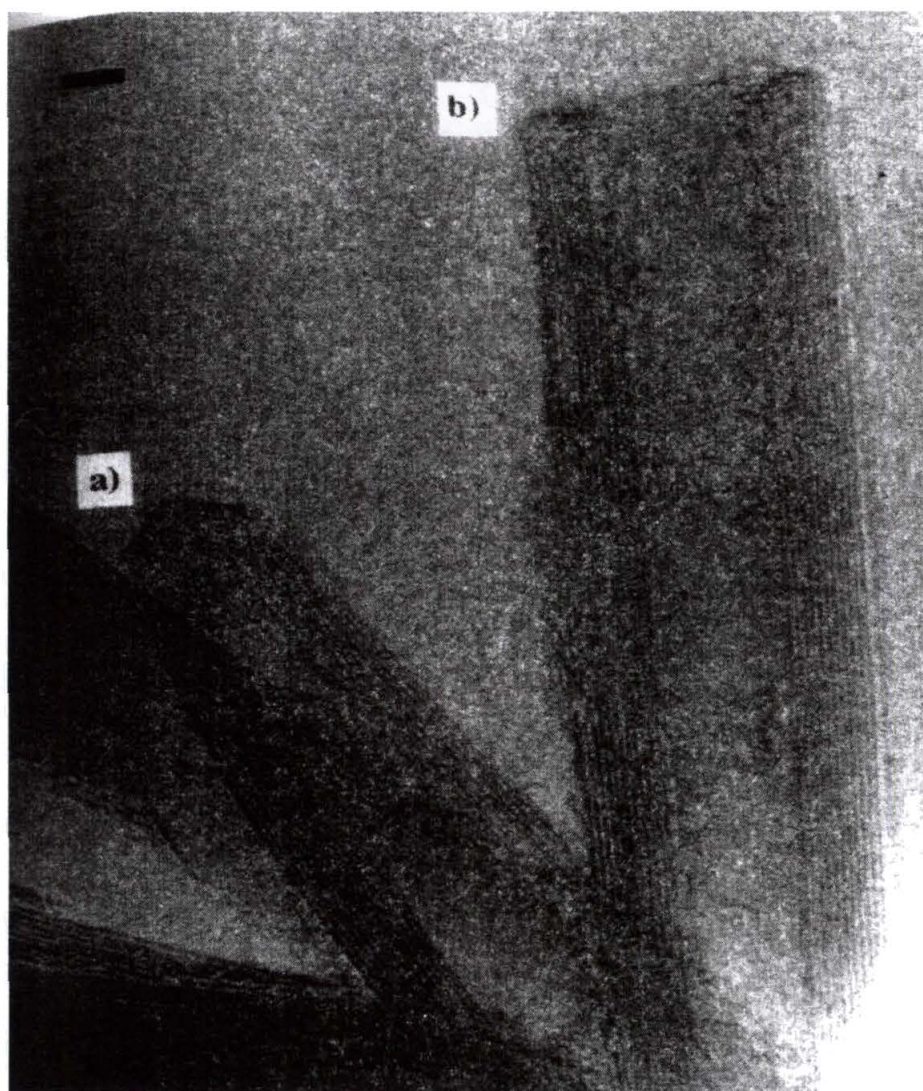


Figura 10– Fotomicrografia de alta resolução de NTC: (a) NTC com a extremidade fechada; (b) NTC com as extremidades abertas por oxidação com HNO_3 [56].

Um outro método, proposto por Ugarte *et al.* [58], utiliza nitrato de prata para promover a abertura e preenchimento dos nanotubos de carbono. O nitrato de prata age como agente oxidante, promovendo a abertura dos nanotubos de carbono e posterior preenchimento por capilaridade. Os próprios elétrons do feixe dos microscópio eletrônico são utilizados para promoverem a redução a prata metálica.

Os nanotubos formados possuíam a sua cavidade interna totalmente preenchida, conforme exemplo mostrado na fotomicrografia da Figura 11. O exemplo da Figura 11-a mostra um MWCNT cuja cavidade interna foi preenchida com partículas de prata. As manchas escuras, conforme mostrado na Figura 11-a e representado esquematicamente na Figura 11-b, correspondem às nanopartículas de prata que ocupam algumas regiões da cavidade do NTC.

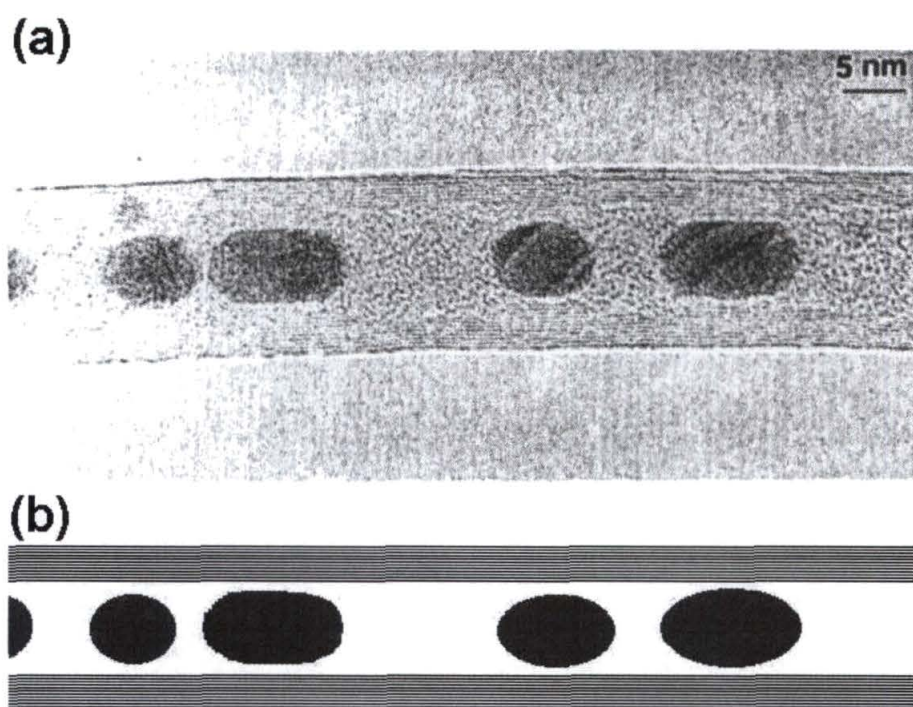


Figura 11– (a) Fotomicrografia de alta resolução de partículas de prata incorporadas em MWCNT; (b) representação esquemática das partículas de prata no interior da cavidade dos NTC [58].

Muitos outros trabalhos podem ser encontrados na literatura envolvendo a incorporação de espécies convidadas no interior das cavidades dos NTC [59-63].

As aplicações encontradas para os NTC são como suportes em catálise heterogênea [64], emissores de campo [65], dispositivos utilizando as propriedades

eletrônicas [66,67], propriedades mecânicas e térmicas [68], propriedades estruturais e magnéticas [69], entre outras [70,71].

1.2.4- CARBONO DESORDENADO

Além dos alótropos listados anteriormente, existe, ainda, uma grande família de materiais a base de carbono conhecida genericamente como carbono desordenado. Esta classe de materiais é formada por compostos que podem exibir ligações do tipo sp , sp^2 e sp^3 , sendo estes materiais de grande importância tecnológica. Atualmente, os estudos envolvendo carbono desordenado estão recebendo bastante atenção da comunidade científica, principalmente no que diz respeito a materiais como as fibras de carbono, carbono ativado, carbono poroso, carbono amorfo e carbono vítreo (CV).

O carbono desordenado é comumente caracterizado através do tamanho de seus cristalitos na direção do plano basal (L_a), determinado por espectroscopia Raman, pelo tamanho do cristalito ao longo do eixo c (L_c), determinado por difratometria de raios-X e também pelo valor do espaçamento interplanar referente ao plano 002 (d_{002}), igualmente determinado por difratometria de raios-X. No caso do carbono desordenado ocorre um aumento no valor de d_{002} em comparação com o grafite.

As fibras de carbono constituem um dos exemplos mais importantes dentre a classe de materiais grafiticos desordenados. O processo de fabricação das fibras de carbono pode variar segundo o precursor utilizado. De um modo geral, o método envolve uma primeira etapa onde as fibras do precursor são oxidadas a

temperaturas ao redor de 200 °C de maneira lenta e controlada. Seguidamente, a temperatura é elevada a aproximadamente 1000 °C, para a carbonização do material, em atmosfera inerte. Em alguns casos, o material pode ser ainda aquecido a temperaturas maiores (em torno de 2000 °C), sendo que nesta última condição, o material resultante possui características similares às encontradas no grafite [72,73].

Atualmente, os principais precursores utilizados na produção de fibras de carbono são o rayon [74], a poli-acrilonitrila (PAN) [75] e o piche de petróleo [76].

Além dos diferentes processos de produção, existe também a preparação de fibras reforçadas, as quais são cobertas com diferentes materiais poliméricos, cerâmicas, carbetos e ativadas por gaseificação em vapor de nitrogênio [77-80].

As principais propriedades encontradas para as fibras de carbono são a alta resistência mecânica, a força de tensão e a estrutura e composição, sendo que estas características dependem fundamentalmente do material precursor e do processo de fabricação [81-84].

Do ponto de vista estrutural, o modelo mais aceito atualmente para descrever a estrutura das fibras de carbono é o modelo proposto por Ruland [72]. Neste modelo, mostrado esquematicamente na Figura 12, as fibras são formadas por diversos conjuntos de fitas de aproximadamente 6 nm de espessura e alguns microns de comprimento. Várias destas fitas gráficas são ordenadas paralelamente, formando conjuntos denominados de microfibras. As lacunas, em escala nanométrica, que podem ser observadas entre as microfibras (Figura 12), correspondem a defeitos que aparecem durante a formação da fibra de carbono.

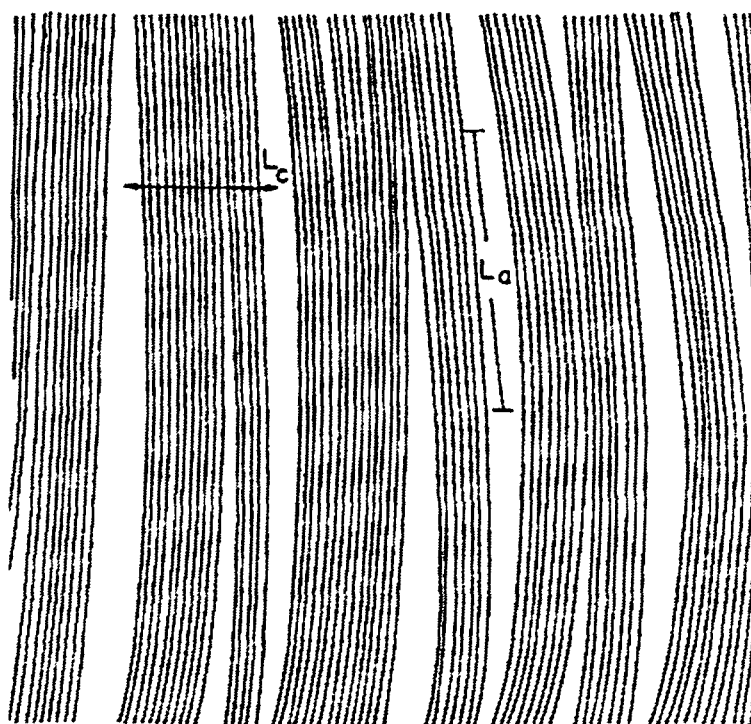


Figura 12- Representação esquemática da estrutura das fibras de carbono propostas por Ruland [72].

Outros materiais encontrados dentro da classe de carbono desordenado são o carbono poroso e o carbono ativado. Dentre as excepcionais propriedades destes materiais está a sua habilidade em formar materiais porosos com uma alta área superficial ($1000-3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [1]. Estes materiais porosos a base de carbono são geralmente sintetizados através de reação das fibras de carbono obtidas a partir de piche com O_2 , H_2O e/ou CO_2 , a temperaturas entre 800 e 1200 °C. O material formado é chamado de fibra de carbono ativado (Figura 13-a), e apresenta suas fibras randomicamente distribuídas ao longo da estrutura, notando-se a presença de vacâncias que neste caso representam os poros deste material. Entretanto, quando estes são tratados termicamente ocorre um ordenamento em sua estrutura (Figura 13-b) e uma diminuição no volume de poros, sendo que estes parâmetros podem ser controlados através da temperatura de aquecimento.

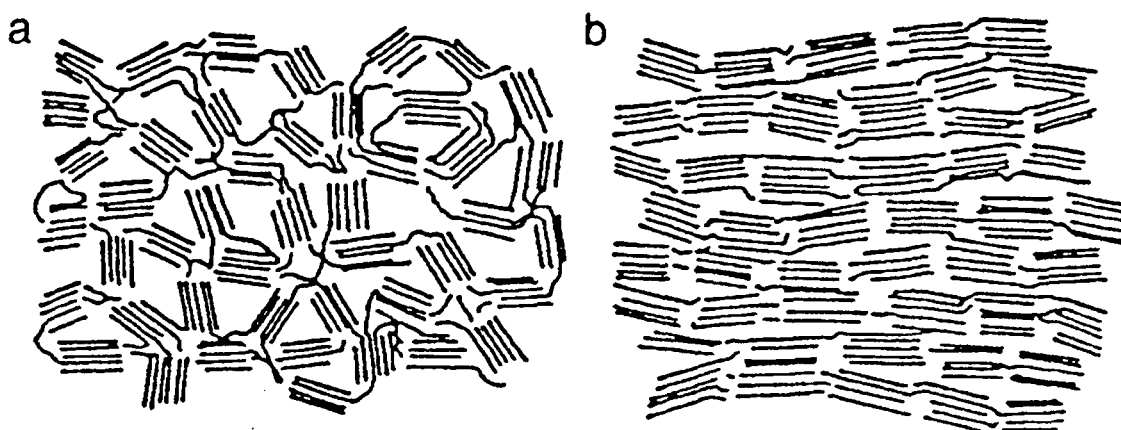


Figura 13- Representação esquemática da microestrutura de fibras de carbono ativado: (a) fibras randomicamente orientadas e com uma alta área superficial; (b) fibras tratadas termicamente, mostrando um alinhamento estrutural parcial [1].

Uma variedade de carbono altamente desordenado é o chamado carbono amorfo, que é um material que possui uma estrutura formada por átomos de carbono com ligações predominantemente sp^2 , mas que pode apresentar até cerca de 10 % de átomos com ligações sp^3 e também algumas ligações sp em sua estrutura. O carbono amorfo apresenta dois parâmetros importantes em seu estudo, que são o tipo de ligação entre os átomos de carbono (expressa em termos da razão sp^2/sp^3) e o conteúdo de hidrogênio em sua estrutura. O carbono amorfo pode ser formado durante a irradiação de neutrons, elétrons ou feixe de íons em materiais a base de carbono [1].

Outra importante forma de carbono desordenado é o chamado carbono vítreo (CV), um material produzido pela degradação lenta e controlada de certos polímeros precursores à temperaturas da ordem de 900-1000 °C [1,9,85,86]. O nome carbono vítreo é dado ao material desordenado que apresenta aparência vítrea quando polido. Este material apresenta uma grande variedade de

propriedades, que dependem principalmente do precursor polimérico e das condições experimentais do processo de degradação térmica deste precursor [1,86]. A microestrutura do carbono vítreo consiste de um emaranhado de “fitas gráficas” de até aproximadamente 100 Å de comprimento (L_a) e 30 Å na secção cruzada (L_c), e é muito semelhante à configuração da cadeia polimérica da qual ele se deriva (Figura 14). O carbono vítreo apresenta poros em sua estrutura, acarretando em uma baixa densidade deste material (1,46-1,50 g.cm⁻³) quando comparado ao grafite, por exemplo (3,51 g.cm⁻³) [1]. Pelo fato de ser altamente poroso e quimicamente inerte, o CV torna-se um material extremamente importante em aplicações nos processos de separação de gases e também na preparação de materiais compósitos [87,88].

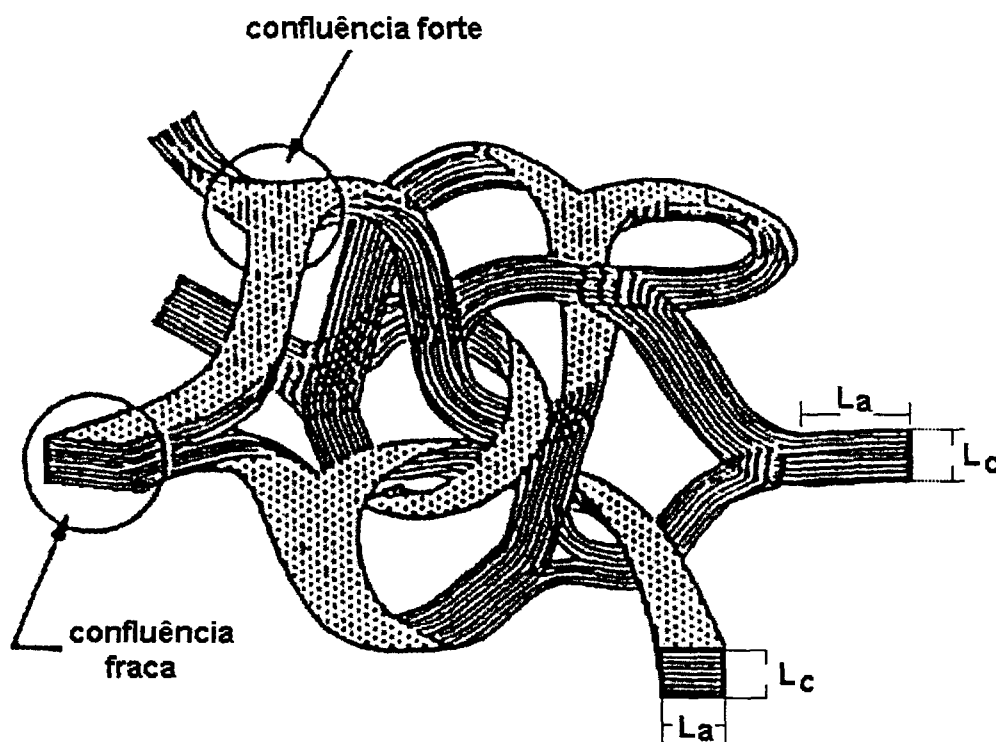


Figura 14- Representação esquemática da estrutura do carbono vítreo (CV)

As pesquisas envolvendo as aplicações de CV vêm crescendo rapidamente, principalmente em estudos em torno da cinética das reações de oxidação destes materiais. Muitos trabalhos encontrados na literatura reportam a oxidação do CV com O_2 [88,89] e também com O_2 e CO_2 [90].

Os chamados carbonos pirolíticos, como o carbono vítreo, preparados a partir de diferentes precursores, são candidatos promissores para utilização como eletrodos em baterias de íons de lítio, devido principalmente à sua capacidade de intercalação de lítio, exibindo valores teóricos muito superiores ao do grafite (372 mAhg^{-1}) [91,92].

Conforme mencionado anteriormente, o tipo de polímero usado como precursor influencia diretamente nas propriedades do CV formado. Os principais polímeros utilizados e suas características serão discutidas a seguir.

1.3- PRECURSORES POLIMÉRICOS DE CARBONO

Materiais a base de carbono podem ser preparados a partir da degradação térmica de diferentes precursores poliméricos, tais como poli-imidas (PI) [93], poli-fenil vinileno (PPV) [94], acetato de poli-vinila (PVAC) [95], polipropileno [96], álcool poli-vinílico (PVA) [97], poli-acrilonitrila (PAN) [75], poli-álcool furfurílico (PFA) [98], entre outros [99,100].

Os precursores poliméricos utilizados podem ser classificados em dois grandes grupos: aqueles que produzem carbono “grafitizável” e aqueles que produzem carbono “não grafitizável”. Um esquema ilustrando o processo de grafitação desses dois tipos de carbono pode ser verificado na Figura 15. Carbono

grafitizável (Figura 15-a) é qualquer forma de carbono desordenado que pode ser convertido em grafite após tratamentos térmicos a $T > 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme mostrado na Figura 15-b. Carbono “não grafitizável” (Figura 15-c) é aquele que não converte-se em grafite, mesmo após tratamentos térmicos a altas temperaturas (Figura 15-d). Como exemplo de precursor polimérico para carbono “grafitizável” temos o PVAC, e precursor para carbono “não grafitizável” o PFA.

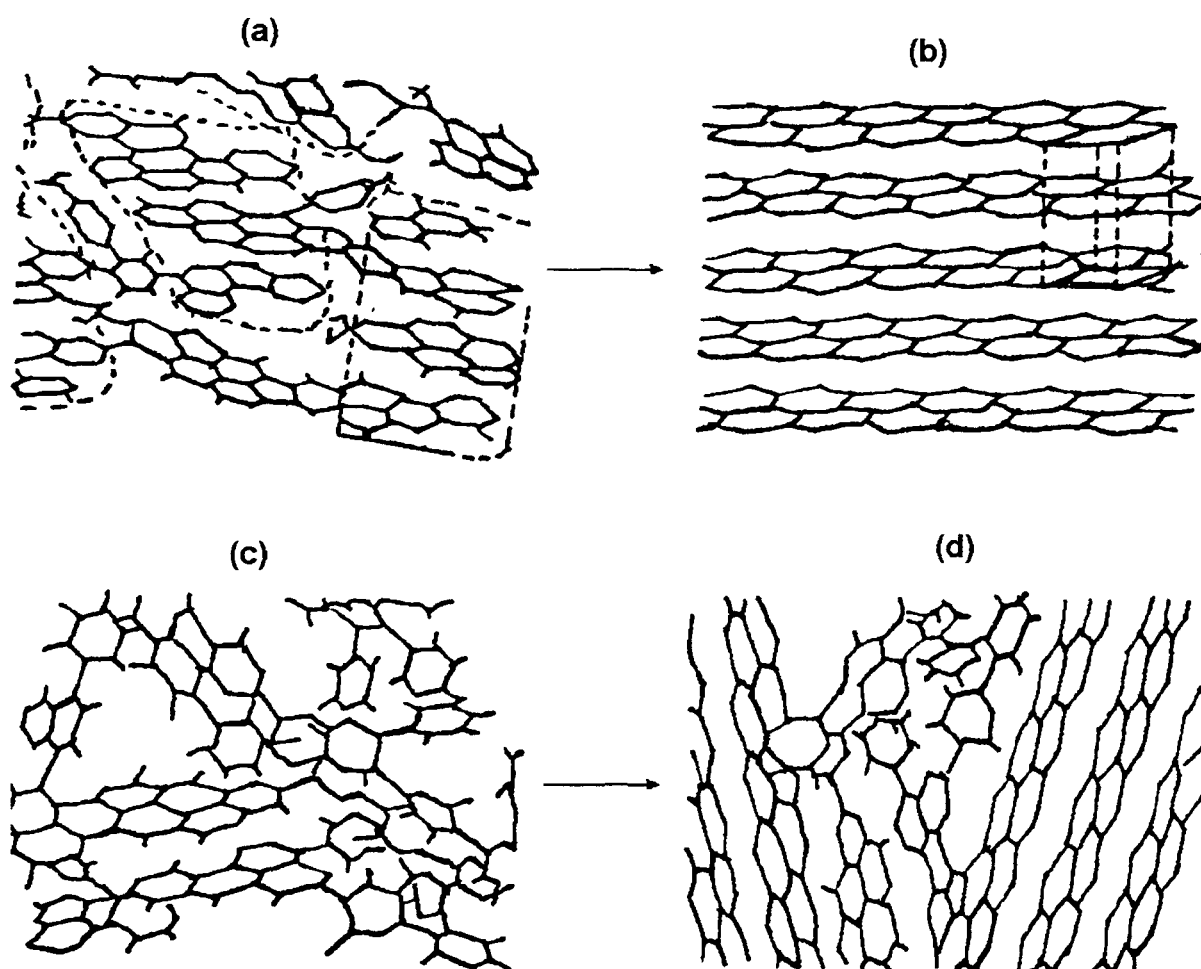


Figura 15– (a) Carbono grafitizável que converte-se em grafite (b) a altas temperaturas; (c) carbono não grafitizável que não converte-se em grafite (d) a altas temperaturas [101].

A compreensão da relação entre as estruturas das resinas poliméricas precursoras, a química da carbonização e as propriedades dos materiais de carbono obtidos após o processo de pirólise é fundamental para a aplicação e modificação dos materiais carbonáceos.

1.3.1- POLI-ÁLCOOL FURFURÍLICO

As resinas derivadas do álcool furfurílico (FA) representam a classe de polímeros mais importante da série dos furanos em termos de produção e aplicação industrial [102-106]. O poli-álcool furfurílico (PFA) é uma resina polimérica comercial, produzida através da polimerização do álcool furfurílico (FA), sendo que esta polimerização é iniciada por aquecimento e/ou catálise ácida [102-109]. O produto formado ao final da reação de polimerização apresenta-se na forma de um líquido altamente viscoso (50-15000 cP) e de coloração escura [102]. A etapa inicial do mecanismo de polimerização do FA é marcada pela formação de uma cadeia polimérica linear (Figura 16-I). Esta primeira etapa consiste na condensação de um grupamento hidroxila de uma molécula de FA com um hidrogênio alfa de uma outra molécula de FA, eliminando uma molécula de água [102-109]. Entretanto, estudos envolvendo a reação de polimerização do FA revelam que o produto formado nesta reação é constituído de uma mistura complexa contendo várias espécies, dentre elas o éter di-furfurílico (Figura 16-II), uma espécie contendo grupamentos dicetona (Figura 16-III) e outros oligômeros de baixa massa molar [105-112]. A formação destas espécies, em maior ou menor concentração em relação ao produto final, pode ser controlada pelas condições experimentais em que a reação é conduzida.

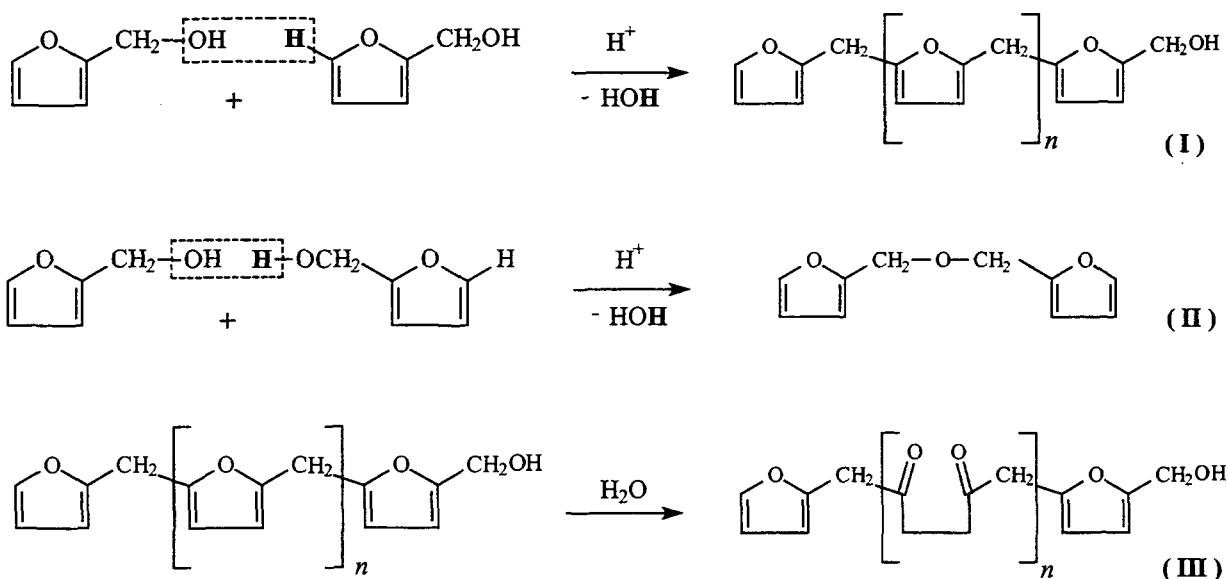


Figura 16- Produtos da primeira etapa da reação de polimerização do FA.

A etapa seguinte do processo de formação do PFA envolve um processo de cura desta resina, sendo este ainda muito pouco compreendido [103]. A principal razão para a não compreensão deste sistema reside no fato de que as resinas formadas possuem alta massa molar e baixa solubilidade, como acontece corriqueiramente com outras resinas curadas [110]. Entretanto, estudos realizados por ressonância magnética nuclear de carbono de alta resolução para amostras sólidas (^{13}C -RMN), combinada com rotação em ângulo mágico e polarização cruzada (CP-MAS), tornaram possível o estudo das resinas PFA, evidenciando que algumas reações importantes ocorrem durante o processo de cura [113]. A principal informação gerada pelo emprego da técnica ^{13}C -CP-MAS-RMN foi que o processo de cura acarreta na reticulação do polímero, através da formação de ligações cruzadas no carbono metilênico entre os anéis furano e também no carbono das

posições 3 e 4 do anel furano [113,114], resultando na estrutura representada esquematicamente na Figura 17.

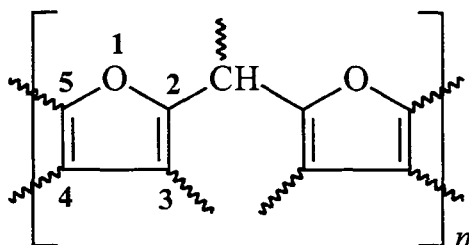


Figura 17– Estrutura do PFA, evidenciando os possíveis pontos de reticulação.

O PFA apresenta uma excepcional resistência a ataques químicos, sendo insolúvel em todos os solventes orgânicos convencionais [102-114]. Essa alta resistência química das resinas PFA proporciona importantes aplicações em construções que requerem tal propriedade, como o uso em colas de cimento, equipamentos de amianto reforçado, adesivos, resinas epoxi, etc [103].

Nos últimos anos, importantes estudos envolvendo a carbonização de resinas PFA estão sendo desenvolvidos [94,115-124]. Muitos dos trabalhos encontrados na literatura relatam a utilização da resina PFA como precursor para carbono vítreo (CV). É conhecido que a variação da temperatura de carbonização do PFA é um fator determinante nas características observadas para o produto de carbonização, tais como tamanho de poro, condutividade, etc. [123]. Diante destes estudos, é sabido que existem três temperaturas críticas que descrevem o processo de degradação térmica do PFA:

i) em aproximadamente 400 °C (carbonização), quando a estrutura molecular do PFA é degradada, através da abertura do anel e eliminação de H₂O, CH₄, CO₂ e CO, seguida da ciclização para a formação de anéis de seis membros;

ii) em 550 °C (nucleação), quando se formam um grande número de pequenos cristalitos de carbono;

iii) em 700 °C (crescimento), onde observa-se a formação de um grande número de grãos. O tamanho dos microcristalitos é dependente da temperatura de pirólise, ou seja, com o aumento da temperatura, ocorre um aumento no tamanho dos cristalitos [123].

1.4- SÍNTESE TEMPLATE E NANOCOMPÓSITOS

O método conhecido como síntese *template* foi definido por C. R. Martin [125] como um método que consiste na utilização de canais, lamelas ou cavidades de estruturas hospedeiras para realizar a síntese de um nanomaterial em seu interior. O método *template* têm sido aplicado na síntese de uma variedade de materiais, tais como polímeros condutores, metais e semicondutores [125-127]. Além dos materiais obtidos em dimensões nanométricas apresentarem potenciais aplicações tecnológicas em várias áreas, estes também são de fundamental interesse científico na compreensão da transição entre a escala atômica/molecular e a escala *bulk*.

Uma vez que o método definido como síntese *template* utiliza-se de uma matriz hospedeira, contendo “espaços vazios” onde será realizada a síntese de um novo composto, o material final obtido pode ser considerado um compósito (ou nanocompósito), formado entre a matriz hospedeira e o material *template* sintetizado em seu interior. Um compósito pode ser definido como um material formado por dois ou mais componentes, que apresenta propriedades que não são possíveis de se

obter a partir de seus constituintes individuais [128-130]. Por outro lado, um nanocompósito constitui uma nova fase de materiais bifásicos, onde uma das fases possui dimensões em escala nanométrica [128-131]. Desta forma, as propriedades destes materiais não são resultantes da soma das propriedades individuais dos componentes de cada fase.

Muitos trabalhos na literatura utilizam os espaços vazios de espécies hospedeiras para a formação de nanocompósitos, como por exemplo o uso de uma matriz vítrea na obtenção de nanocompósitos formados entre esta matriz e polímeros condutores, tais como polipirrol e polianilina [132,133]. Dentro desta perspectiva, Cepak *et al.* [134] utilizaram membranas poliméricas do tipo *track-etch* e também membranas de alumina porosa para a obtenção de compósitos tubulares e nanoestruturas.

Materiais formados a base de carbono, como HOPG, carbono poroso e NTC, também podem ser obtidos através do método de carbonização *template* de precursores poliméricos incorporados em matrizes inorgânicas [135-141]. Neste caso, a estrutura do carbono obtido é determinada pelas propriedades da matriz inorgânica utilizada. Algumas características da matriz, como tamanho e formato dos poros, espaçamento interplanar (para materiais lamelares), conteúdo de água e temperatura de carbonização têm uma influência significativa nas propriedades e na estrutura do produto final.

Como exemplo de modificações de propriedades em materiais a base de carbono decorrente da síntese *template*, podemos citar o trabalho envolvendo a polimerização e subsequente carbonização da PAN entre as lamelas da montmorilonita [142]. A PAN é citada na literatura como sendo um precursor para carbono vítreo não grafitizável. Entretanto, quando sua carbonização é realizada no

ambiente confinado propiciado pelo espaço interlamelar das matrizes, o produto final obtido após remoção da matriz, e subsequente tratamento térmico, apresenta propriedades completamente diferentes das observadas no material obtido em ambiente livre, resultando em um carbono que grafitiza-se a 2800 °C [142-144]. Esta pronunciada mudança de comportamento deve-se ao fato de que o ambiente confinado da estrutura lamelar produz cadeias poliméricas mais orientadas e com baixo grau de reticulação, acarretando em um carbono organizado, capaz de grafitizar-se quando fornecida energia suficiente. Uma representação esquemática da síntese *template* de carbono relatada anteriormente está presente na Figura 18.

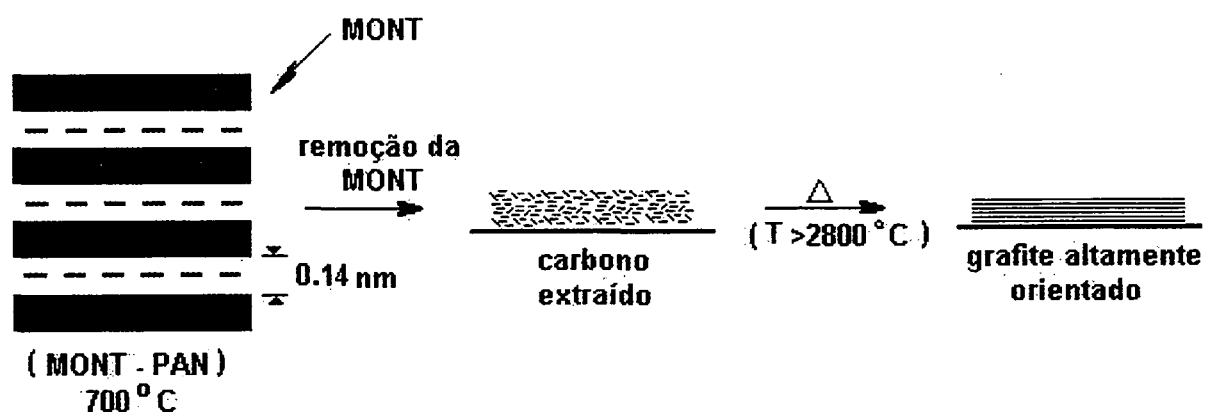


Figura 18– Esquema de síntese *template* de HOPG a partir da PAN obtida entre as lamelas da montmorilonita [142].

Sonobe *et al.* estudaram uma síntese *template* de carbono, promovendo a carbonização do PFA entre as lamelas da montmorilonita [115]. O carbono resultante era formado de macromoléculas planares e facilmente grafitizadas pelo tratamento térmico adicional. O tratamento térmico a 2800 °C conduziu ao mesmo espaçamento interplanar (d_{002}) de um monocristal de grafite, e também a formação de camadas altamente orientadas de 40 nm de espessura e 1 μm de largura. Este

trabalho foi o ponto de partida para o estudo de outros materiais lamelares na obtenção de carbono a partir do PFA [115,118,119].

Recentemente, Kyotani *et al.* [41] desenvolveram uma nova técnica para sintetizar materiais tubulares de carbono. Esta técnica faz uso de um material cujos poros possuem forma e tamanho controlados, na ordem de nanômetros, que servem como matrizes para a incorporação e posterior carbonização do PFA. Assim, PFA foi polimerizado no interior de uma membrana de alumina porosa, pirolizado em atmosfera inerte e extraído de sua matriz com HF. Análises por microscopia eletrônica de varredura revelam a formação de tubos de carbono, semelhante a um bambu, com diâmetros na ordem de nanômetros.

1.5- VIDROS POROSOS VYCOR

Um material que pode ser utilizado como matriz hospedeira para a obtenção de nanocompósitos e para a utilização em síntese *template* é o vidro poroso Vycor (*Porous Vycor Glass* – PVG). Trata-se de um vidro produzido pela Corning (cod. 7930) através do método de fusão de óxidos, com uma composição molar contendo 75% SiO₂, 20% B₂O₃ e os 5% restantes formados por Na₂O, K₂O e Al₂O₃ [145,146]. Após o resfriamento, o produto de fusão é recozido, sob condições controladas, o qual ocorre uma separação de fases do tipo espinoidal [146,147], sendo que uma fase consiste em SiO₂ e uma outra contém B₂O₃, Na₂O, K₂O e Al₂O₃. Decorrido o recozimento, esta última fase é lixiviada através da imersão do material em HCl a 100 °C, e o resultado deste lixiviamento ácido é a obtenção de uma matriz formada basicamente por SiO₂, com uma rede aleatória de poros tridimensionais,

interconectados entre si, conforme mostrado esquematicamente na Figura 19-a [145-147].

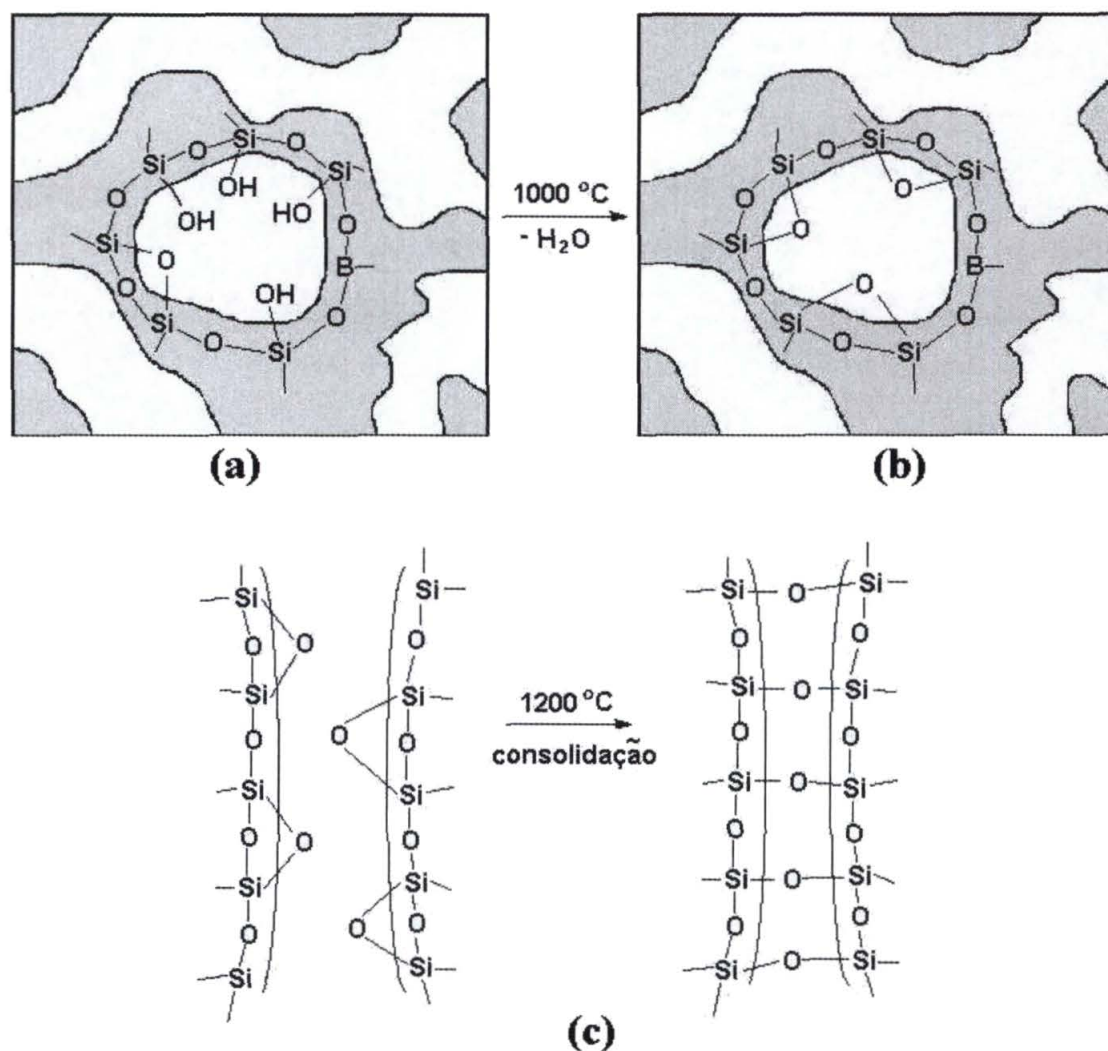


Figura 19- Representação esquemática do PVG (a) e de seu comportamento térmico (a-c) [155].

O material poroso apresenta uma composição final contendo aproximadamente 96,5% de SiO₂, 3% de B₂O₃, 0,5% de Na₂O, K₂O e Al₂O₃ [145]. O volume dos poros representa 28% do volume total do material, o que lhe confere altos valores de área superficial (150-200 m².g⁻¹). Entretanto, uma das propriedades

mais interessantes do PVG são as dimensões reduzidas dos poros, na faixa de 10 a 200 Å. Dentre outras características, o PVG apresenta alta estabilidade térmica, alta resistência a choques térmicos, altas transmitâncias da luz visível, propriedades mecânicas superiores aos vidros convencionais, e grande resistência a ataques químicos. O PVG é altamente estável em soluções ácidas, mesmo que a quente (com exceção aos ácidos fosfórico e fluorídrico). Sua resistência a hidróxidos é inigualável, quando comparado com outros vidros silicatos [147].

O PVG é muitas vezes tratado, na literatura, como um vidro sedento (*thirsty glass*), devido a sua alta capacidade de absorver umidade, que pode chegar a 25% de sua massa seca [145,147]. Desta maneira, os poros do PVG estão repletos de água adsorvida. A superfície interna dos poros do PVG é formada por grupamentos silanóis (Si-O-H), de maneira similar à superfície da sílica [148-152]. Os grupos silanóis do PVG são ácidos ($pK_a = 9$) [148], o que possibilita a utilização deste vidro como trocador catiônico. Uma das principais diferenças encontradas entre a superfície dos poros do PVG e a da sílica gel está no fato de que a superfície do PVG possui a presença de B_2O_3 , que atua como um ácido de Lewis [151,153], além de grupamentos B-O-H [151,152]. Apesar do fato de que pouca quantidade de B_2O_3 consegue resistir ao lixiviamento ácido que dá origem aos poros do PVG, restando apenas 3% deste composto em sua composição final, Fan e Gafney [153] estimaram que a totalidade do B_2O_3 restante no PVG está localizado na superfície dos poros do material, o que faz com que algo entre 20 e 35% desta superfície seja formada por B_2O_3 .

Além da possibilidade da troca iônica, que permite o aprisionamento de qualquer espécie catiônica no interior dos poros do PVG, moléculas neutras também podem ser adsorvidas por este vidro, através de um processo de difusão gasosa ou

em solução. Vários modelos para descrever a difusão de moléculas neutras nos poros do PVG foram propostos em uma série de trabalhos reportados na literatura [154]. As propriedades dinâmicas e termodinâmicas de sistemas moleculares são seriamente modificadas quando as moléculas tornam-se confinadas em pequenos espaços. As conexões existentes entre geometria, conectividade e propriedades de transporte destes espaços [155] e o comportamento molecular são muito difíceis de serem estabelecidas. No caso do PVG, a difusão de moléculas neutras foi estudada por diferentes técnicas, e os resultados ainda são controversos.

As contradições existentes na tentativa de descrever modelos difusionais de moléculas no PVG devem-se principalmente à falta de informações estruturais detalhadas do seu sistema poroso.

O comportamento do PVG frente ao aumento da temperatura foi estudado por Elmer [152]. Foi observada uma perda de massa significativa até 150 °C, devida à eliminação de água adsorvida nos poros. O material continua perdendo água, em menores quantidades, com aquecimentos até 1000 °C. Tal fato foi atribuído às reações de condensação entre grupos silanóis vizinhos, com eliminação de água.

Aquecimentos até 900 °C não causam variações significativas na área superficial do material. Porém, acima de 950 °C, ocorre uma abrupta diminuição da área do PVG, chegando a aproximadamente zero em 1200 °C devido à contração do volume e perda da capacidade do material em absorver vapores de água. O esquema mostrado na Figura 19, representa inicialmente a perda de água pelo PVG até uma temperatura de 1000 °C (Figura 19-a e b) e também o início do processo de consolidação. O PVG é totalmente consolidado a 1200 °C, temperatura na qual os poros são fechados (Figura 19-c).

2- OBJETIVOS

2.1- OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos gerais deste trabalho estão centrados no desenvolvimento de um método *template* de síntese de novas formas de carbono, utilizando-se a pirólise, em atmosfera inerte, de precursores poliméricos pré-impregnados em matrizes hospedeiras inorgânicas.

2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Especificamente, objetivou-se obter o poli-álcool furfurílico a partir da polimerização *in situ* do álcool furfurílico no interior dos poros do PVG. Nesta etapa foram realizados uma série de estudos relacionados à compreensão dos mecanismos de polimerização no interior dos poros, interações existentes entre a matriz e o polímero, otimização de síntese e também o tipo de polímero obtido (grau de reticulação, presença de oligômeros, etc). O PFA formado de maneira convencional também foi estudado para a comparação com aquele obtido no ambiente confinado propiciado pelos poros do PVG. Os nanocompósitos PVG/PFA formados nesta etapa foram caracterizados através das espectroscopias UV-Vis e infravermelho com transformada de Fourier (modos transmissão e reflectância difusa) e ^{29}Si -CP-MAS-RMN.

Em uma etapa posterior, os nanocompósitos PVG/PFA foram pirolisados em atmosfera inerte, visando a obtenção de carbono *template*. As amostras obtidas, após extração com HF, foram estudadas através das técnicas citadas anteriormente, bem como por difratometria de raios-X, ^{13}C -CP-MAS-RMN e microscopia eletrônica de varredura, no intuito de compreender-se as características do carbono *template* formado e compará-los com aquele obtido através da pirólise do PFA livre.

O estudo da influência da presença de um catalisador metálico no tipo de carbono *template* formado também fez parte dos objetivos deste trabalho, sendo que os catalisadores escolhidos foram Fe metálico e ferroceno. Estes catalisadores foram impregnados nos poros do PVG anteriormente à polimerização do álcool furfurílico, e o carbono formado após as etapas de pirólise e extração foi comparado com o carbono obtido pela pirólise dos nanocompósitos sem catalisador.

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1- SÍNTESE DO PFA LIVRE

A amostra do polímero livre (PFA-livre) foi produzida através de uma reação de polimerização, conduzida a 70 °C, por 72 h, em um balão de fundo redondo tampado, de uma mistura contendo 5 mL de FA (Merck) e 25 mg de ácido oxálico (Biotec), utilizado como catalisador. Ao final da reação, a amostra obtida apresentou-se na forma de um líquido altamente viscoso e de coloração marrom escuro. Este produto foi mantido no balão de reação sob atmosfera de argônio, para evitar uma possível oxidação ao ar, e após cerca de 20 dias apresentou-se na forma de um sólido com alta dureza.

Na tentativa de separar as diferentes espécies formadas na reação de polimerização do FA, uma parcela do PFA produzido foi colocada em contato com um excesso de clorofórmio (Merck) em um recipiente fechado durante uma noite. Parte desta amostra tornou-se solúvel em clorofórmio e adquiriu uma coloração amarelo claro, característica do FA. A seguir a mistura foi filtrada, sendo o filtrado coletado e denominado PFA-solúvel, e o resíduo, após lavagem com clorofórmio e secagem em estufa a 50 °C, denominado PFA-insolúvel.

3.1.2- TRATAMENTO DO PVG

As amostras de PVG (Corning, cod. 7930) utilizadas foram cortadas em placas de 10x10x1 mm em uma cortadora Buehler-Isomet (*Low Speed Saw*) e posteriormente polidas em uma politriz com lixa de granulação 1200. As amostras de PVG cortadas foram tratadas pela imersão em HCl (Merck) 2,0 mol.L⁻¹ por 30 minutos, sucessivas lavagens com água destilada, imersão em acetona (Merck) por 30 minutos e tratamento térmico em mufla a 550 °C por 72 horas. As amostras tratadas foram armazenadas em dessecador para posterior utilização.

3.1.3- POLIMERIZAÇÃO DO FA NOS POROS DO PVG (SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/PFA)

A síntese dos nanocompósitos formados pelo PVG e pelo PFA (PVG/PFA) foi realizada de várias maneiras, descritas a seguir:

i) adicionou-se uma placa de PVG tratada a um balão contendo FA e ácido oxálico, sendo que este permaneceu tampado durante a reação. Decorrido o tempo de reação a placa de vidro foi retirada da solução, seca com lenço de papel e acondicionada em dessecador (Figura 20). Neste caso, procurou-se variar a relação álcool/ácido oxálico, o tempo e a temperatura da reação, obtendo-se diferentes amostras dos nanocompósitos PVG/PFA (amostras PVG/PFA-1 a 4, Tabela II).

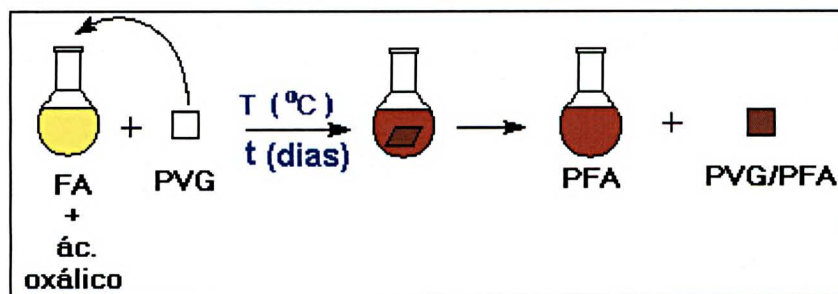


Figura 20– Diagrama esquemático do procedimento de síntese dos nanocompósitos PVG/PFA-1 a 4.

ii) como o PVG possui grupamentos silanóis ácidos na superfície de seus poros, estes, por si só, poderiam agir como catalisadores da reação de polimerização do FA. Assim, uma placa de PVG foi adicionada a um balão de fundo redondo contendo FA e mantido tampado pelo período de 3 dias, a 70 °C (amostra PVG/PFA-5, Tabela II). O procedimento encontra-se mostrado esquematicamente no diagrama da Figura 21, e o isolamento, limpeza e acondicionamento da amostra foi feito de maneira similar ao descrito anteriormente.

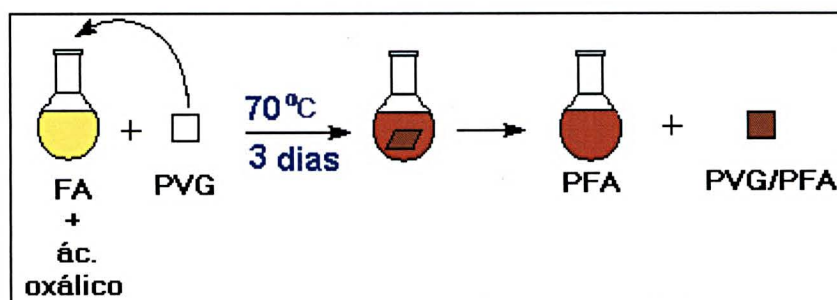


Figura 21– Diagrama esquemático do procedimento de síntese do nanocompósito PVG/PFA-5.

iii) colocou-se as placas de PVG em contato com o FA, à temperatura ambiente, por diferentes períodos de tempo e, em seguida, as amostras de PVG foram retiradas do FA, limpas e tratadas a 70 °C durante 3 dias em um balão tampado. Decorrido este período de tempo, as amostras foram submetidas a vácuo dinâmico ($P \sim 10^{-2}$ torr) por 3 horas, armazenadas em frascos e acondicionadas em dessecador (amostras PVG/PFA-6 a 9, Tabela II). O procedimento adotado encontra-se esquematizado na Figura 22.

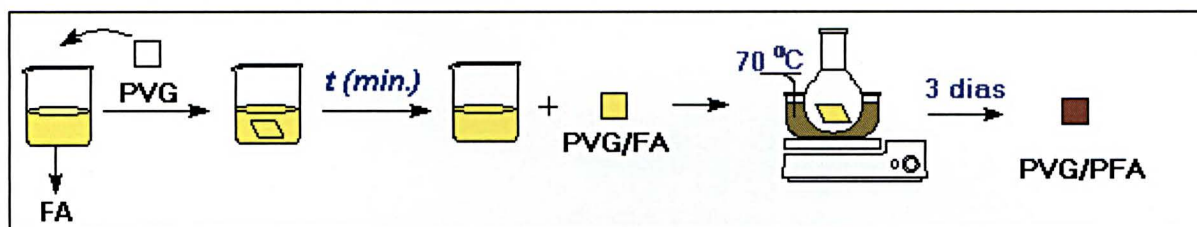


Figura 22– Diagrama esquemático do procedimento de síntese dos nanocompósitos PVG/PFA-6 a 9.

Todas as amostras acima produzidas apresentaram, ao final da reação, uma coloração marrom escuro, característica do PFA. A quantidade de polímero formada em cada amostra foi estimada por gravimetria, através da determinação da massa do PVG antes e depois da polimerização do FA. As condições experimentais utilizadas para produzir cada amostra e a quantidade de PFA formada no PVG encontram-se sumarizadas na Tabela II.

Tabela II- Condições experimentais da preparação dos nanocompósitos PVG/PFA.

| <i>Amostra</i> | <i>Concentração da solução (mg ác. oxálico/ mL FA)</i> | <i>Tempo de incorporação do FA (min)</i> | <i>Temperatura da reação (°C)</i> | <i>Tempo de reação (dias)</i> | <i>Quantidade aproximada de PFA/PVG (% m/m)</i> |
|----------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|
| PVG/PFA-1 | 2.5 | - | 25 | 3 | ND |
| PVG/PFA-2 | 2.5 | - | 25 | 8 | ND |
| PVG/PFA-3 | 5.0 | - | 25 | 8 | ND |
| PVG/PFA-4 | 2.5 | - | 70 | 3 | 26,7 |
| PVG/PFA-5 | - | - | 70 | 3 | 25,2 |
| PVG/PFA-6 | - | 1 | 70 | 3 | 13,0 |
| PVG/PFA-7 | - | 10 | 70 | 3 | 20,1 |
| PVG/PFA-8 | - | 30 | 70 | 3 | 21,8 |
| PVG/PFA-9 | - | 1440 | 70 | 3 | 20,9 |

ND = não determinado

3.1.4- SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/PFA CONTENDO CATALISADORES METÁLICOS

Foram produzidas três amostras contendo catalisadores metálicos:

i) foram preparados 5 mL de uma solução $5,4 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ de ferroceno em FA. A esta solução foi adicionada uma placa de PVG, pelo período de 3 dias a 70 °C. Decorrido este período a amostra foi isolada, seca sob vácuo e acondicionada em dessecador (amostra PVG/Fe/PFA-1). O procedimento adotado encontra-se esquematizado no diagrama da Figura 23.

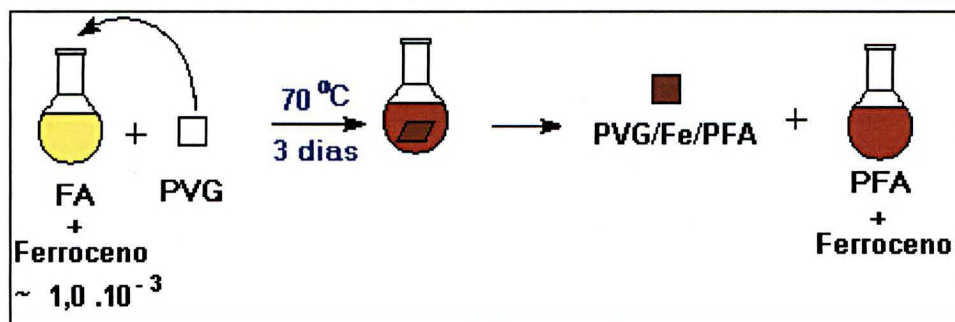


Figura 23- Diagrama esquemático do procedimento de síntese do nanocompósito PVG/Fe/PFA-1.

ii) preparou-se 10 mL de uma solução $\sim 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de ferroceno em éter etílico, a qual adicionou-se uma placa de PVG pelo período de 24 h. Este procedimento faz com que o ferroceno seja impregnado no PVG. Decorrido este tempo a amostra, de coloração amarelo escuro, foi lavada com éter e seca sob vácuo por 3 horas. A seguir a amostra foi adicionada a 2 mL de FA por 1 minuto, sendo posteriormente retirada do contato com o FA e tratada a 70 °C por 3 dias. Após este período, a amostra de coloração marrom escuro foi tratada sob vácuo por 3 h e posteriormente acondicionada em dessecador (amostra PVG/Fe/PFA-2). O procedimento adotado está esquematizado no diagrama da Figura 24.

iii) uma placa de PVG foi imersa em 10 mL de uma solução saturada de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ em hexano por 2 horas. Após este período a amostra foi lavada várias vezes com hexano e seca sob vácuo por 3 h. A seguir, a amostra foi ampogada sob vácuo e submetida a tratamento térmico ($T=300 \text{ }^{\circ}\text{C}$) por 2 horas. Este procedimento produz partículas de ferro metálico no interior dos poros do PVG [147]. Esta amostra foi imersa em uma solução $5,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ de ácido oxálico em FA, a temperatura ambiente, por 8 dias, sendo posteriormente retirada e seca com lenço de papel

(amostra PVG/Fe/PFA-3). O diagrama esquemático do procedimento encontra-se na Figura 25.

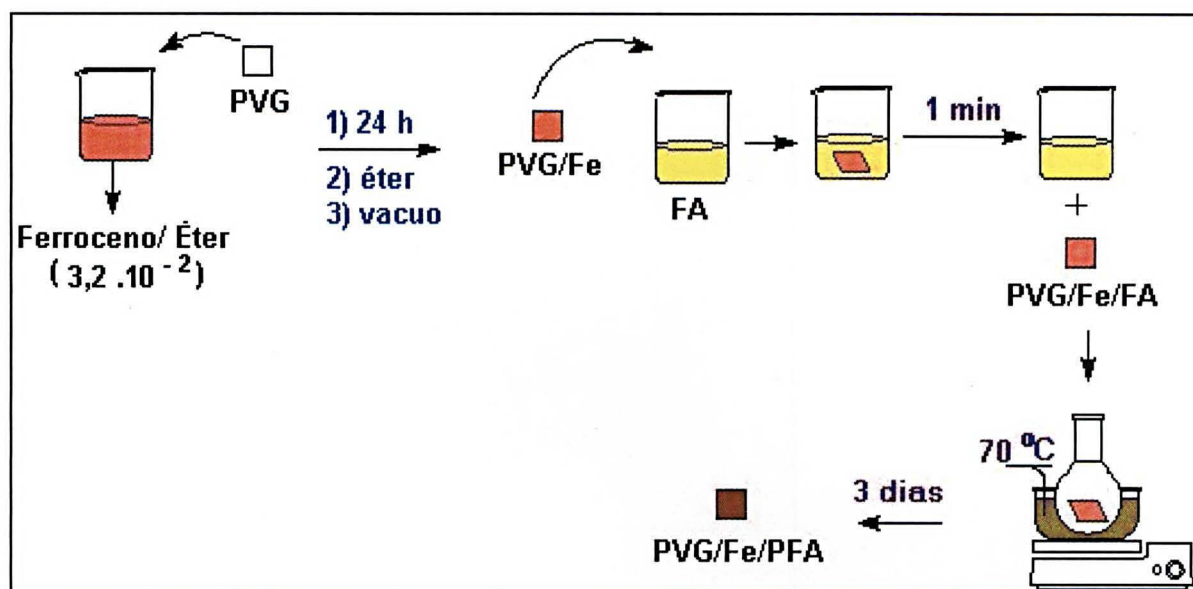


Figura 24- Diagrama esquemático do procedimento de síntese do nanocompósito PVG/Fe/PFA-2.

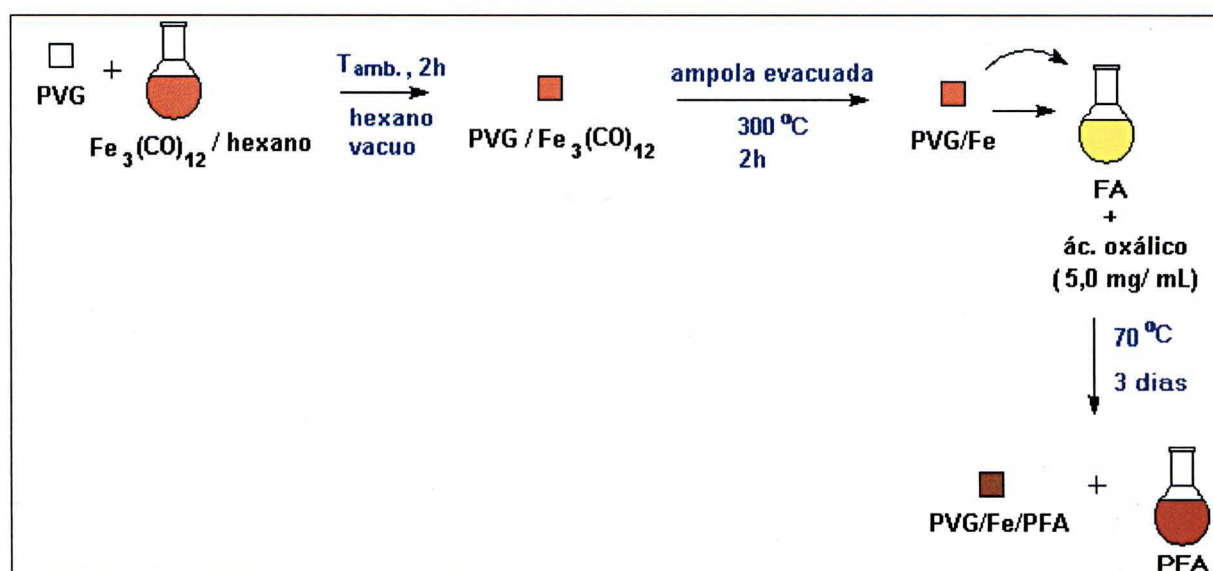


Figura 25- Diagrama esquemático do procedimento de síntese do nanocompósito PVG/Fe/PFA-3.

3.1.5- PIRÓLISE DAS AMOSTRAS (FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PVG/C)

Na etapa de pirólise as amostras foram acondicionadas em cadinhos e introduzidas em um forno tubular horizontal, acoplado a um controlador de velocidade de aquecimento, e mantido sob fluxo de argônio ($900 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). O sistema foi purgado por 20 minutos e as amostras foram pirolisadas com uma velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se esta temperatura por mais 3 horas. Após este período, cessou-se o aquecimento e manteve-se o sistema sob fluxo de argônio por mais 30 minutos, deixando-se o forno esfriar naturalmente até a retirada das amostras. Algumas amostras foram também pirolisadas à temperaturas de $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1.6- TRATAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/C E PVG/FE/C COM HF

As amostras dos nanocompósitos obtidos após a pirólise foram tratadas com solução HF 48% (Ecibra), visando a dissolução da parte vítrea do nanocompósito. O sólido resultante foi separado por centrifugação (Centrífuga Exelsa II, Modelo 206 MP - Fanem), lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

A temperatura de pirólise de cada amostra, a nomenclatura dos nanocompósitos PVG/C obtidos após a pirólise e as amostras de carbono *template* formados após a dissolução da matriz vítrea com HF encontram-se sumarizados na Tabela III. A Tabela III também mostra todas as amostras de carbono *template* obtidas divididas em 4 grupos distintos, que, posteriormente, facilitarão a discussão dos resultados.

Tabela III- Amostras de carbono extraído obtidas após a pirólise das amostras PVG/PFA e PVG/Fe/PFA e a dissolução da matriz vítrea.

| | <i>Amostras PVG/PFA precursoras</i> | <i>Temperatura de Pirólise (°C)</i> | <i>Amostras PVG/C</i> | <i>Amostras de C extraído</i> |
|--------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| GRUPO I | PVG/PFA-1 | 900 | PVG/C-1 | C-1 |
| | PVG/PFA-2 | 900 | PVG/C-2 | C-2 |
| | PVG/PFA-3 | 900 | PVG/C-3 | C-3 |
| | PVG/PFA-4 | 900 | PVG/C-4 | C-4 |
| | PVG/PFA-5 | 900 | PVG/C-5 | C-5 |
| GRUPO II | PVG/PFA-6 | 900 | PVG/C-6 | C-6 |
| | PVG/PFA-7 | 900 | PVG/C-7 | C-7 |
| | PVG/PFA-8 | 900 | PVG/C-8 | C-8 |
| | PVG/PFA-9 | 900 | PVG/C-9 | C-9 |
| GRUPO III | PVG/PFA-6 | 1000 | PVG/C-6A | C-6A |
| | PVG/PFA-6 | 1100 | PVG/C-6B | C-6B |
| | PVG/PFA-6 | 1200 | PVG/C-6C | C-6C |
| GRUPO IV | PVG/Fe/PFA-1 | 900 | PVG/Fe/C-1 | C/Fe-1 |
| | PVG/Fe/PFA-2 | 900 | PVG/Fe/C-2 | C/Fe-2 |
| | PVG/Fe/PFA-2 | 1200 | PVG/Fe/C-2A | C/Fe-2A |
| | PVG/Fe/PFA-3 | 900 | PVG/Fe/C-3 | C/Fe-3 |

3.2- MÉTODOS FÍSICOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1- ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV) foram realizadas em um espectrofotômetro Bomem com transformada de Fourier, modelo MB-100, operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 16 acumulações por espectro. As amostras foram analisadas utilizando-se celas para líquido, a técnica de pastilha de KBr e também filmes depositados em cristais de KBr, preparados por dispersão ou por aquecimento em prensa a 70 °C.

Os espectros de reflectância difusa no infravermelho (RD-IV) foram obtidos no mesmo espectrofotômetro supra citado, ao qual foi acoplado um acessório Spectratec-Gemini, com 32 acumulações por espectro. As amostras foram trituradas e analisadas puras ou diluídas em KBr na proporção 1:10.

3.2.2- ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Os espectros de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro HP 8452A, com detector *diode array*, na região de 190 a 820 nm, utilizando o ar como referência, diretamente nas placas dos nanocompósitos PVG/PFA.

A espectroscopia UV/VIS foi utilizada como ferramenta para monitorar a polimerização do FA nos poros do PVG. Para isto, foi montada uma reação de polimerização onde uma placa de PVG foi adicionada ao FA (contendo ou não ácido

oxálico), sendo retirada em períodos de tempo pré-estabelecidos, onde um espectro era coletado e posteriormente a placa era re-introduzida ao balão contendo o FA. Os espectros eram coletados com a placa acondicionada em um suporte especialmente adaptado ao espectrofotômetro, de modo que a posição da mesma em relação ao feixe não se modificasse em cada espectro.

Os cálculos teóricos envolvendo as estruturas dos oligômeros de FA tiveram suas geometrias otimizadas utilizando-se metodologia semi-empírica (parametrização PM3) disponível nos programas MOPAC6 e MOPAC93. Os espectros eletrônicos foram calculados utilizando-se configuração de interação (CI-RHF-INDO/S) disponível no programa ZINDO (RHF = *Restrict Hartree-Fock*; INDO/S = *Intermediate Negglect Differential Overlapping* com parametrização para reprodução de dados espectroscópicos).

3.2.3- DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos em um aparelho Philips PW 1730/10, composto de um goniômetro Rigaku e um tubo gerador de raios-X Philips. A radiação utilizada foi a $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,7909 \text{ \AA}$), com os difratogramas obtidos em uma velocidade de varredura de $1^\circ.\text{min}^{-1}$ em 2θ . A deconvolução do pico 002 foi feita no programa ORIGIN 5.0, através de *fitting* Gaussiano na região entre 2θ igual a 20 e 34. Este procedimento determinou a posição exata do pico 002 e a determinação da largura à meia altura.

3.2.4- ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm . Os lasers utilizados foram de He-Ne (632,8 nm) e Argônio (514,5 nm) com potências de incidência controladas por filtros redutores variando de 0,2 a 1,0 W. Os espectros foram obtidos para amostras na forma de pó, na região de 200 a 2000 cm^{-1} , com acumulações espectrais variando de 4 a 10. A deconvolução das bandas dos espectros foi feita utilizando-se o programa ORIGIN 5.0, através de *fitting* bi-Lorentziano na região espectral entre 900 e 1800 cm^{-1} .

3.4.5- ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidas em um aparelho Bruker (300 MHz), com rotação em ângulo mágico (MAS) e polarização cruzada (CP), nas frequências de 75,5 MHz para os espectros de ^{13}C e 59,6 MHz para os espectros de ^{29}Si , utilizando TMS como padrão interno.

3.2.6- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio Philips, modelo XL30, com detetor de EDS, modelo EDAX-CDU *Leap Detector*, operando em uma potência de feixe entre 3 e 15 KV, com as amostras

dispersas em uma lâmina de ouro. Algumas amostras foram analisadas em aparelho Jeol (*Field Emission*) com as amostras preparadas pela dispersão do material sobre o porta amostras, fixando-a com cola prata.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO LIVRE

Conforme mencionado anteriormente, a reação de polimerização do FA pode ocorrer principalmente através de catálise ácida ou do aumento de temperatura [102-105]. O material obtido a partir destas reações de polimerização apresenta uma coloração marrom escura, e é constituído por uma mistura contendo PFA reticulado, oligômeros e algumas outras espécies contendo dicetona, grupamentos éter e o ácido levuneico [102-109]. Oligômeros do FA de baixa massa molar são solúveis em uma grande variedade de solventes, incluindo clorofórmio, acetona, álcoois, ésteres comuns e hidrocarbonetos aromáticos. O polímero contendo reticulações em sua estrutura é quimicamente estável e fácil de ser obtido comercialmente [102].

A amostra PFA livre foi produzida através de uma reação de polimerização do FA, em um balão tampado mantido a 70 °C, utilizando-se ácido oxálico como catalisador. Com o intuito de obter-se um polímero com uma maior homogeneidade, fez-se um tratamento desta amostra bruta do PFA livre com clorofórmio, para tentar solubilizar o excesso de monômero e as espécies de baixa massa molar decorrentes da reação de polimerização. Como resultado deste tratamento, surgiram amostras da fração do PFA livre insolúvel em clorofórmio e a fração solúvel em clorofórmio. Todas as amostras, além do monômero precursor, foram caracterizadas através de espectroscopia IV, cujos espectros encontram-se presentes na Figura 26.

Na Figura 26-a observa-se o espectro IV do FA. O espectro da fração bruta do PFA (Figura 26-b) indica que de fato ocorreu a polimerização, através do

desaparecimento das bandas em 3150 e 2873 cm^{-1} , características do monômero e atribuídas aos estiramentos C-H da posição 5 do anel furano e do grupamento CH_2 , respectivamente. Nota-se também uma pronunciada diminuição da banda de estiramento O-H, em 3142 cm^{-1} , evidenciando uma diminuição na quantidade destes grupos, decorrentes da polimerização.

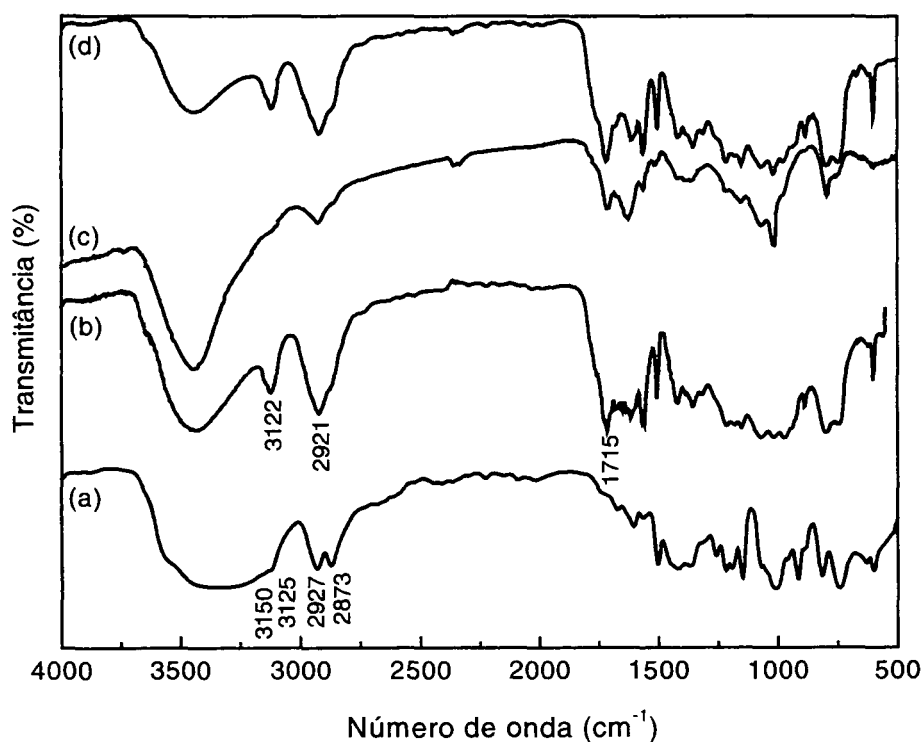


Figura 26- Espectros IV dos derivados do FA. (a) monômero FA; (b) PFA, fração bruta; (c) fração do PFA insolúvel em CHCl_3 ; (d) fração do PFA solúvel em CHCl_3 , após remoção do solvente.

Na tabela IV estão listados as principais bandas observadas no espectro da fração bruta do PFA, e as respectivas atribuições tentativas. Todas as bandas são atribuídas ao polímero, com destaque àquelas em 3122 cm^{-1} (ν C-H das posições 3 e 4 do anel) e 2921 cm^{-1} (ν C-H, CH_2).

Tabela IV- Atribuições tentativas das principais bandas presentes no espectro IV do PFA [105,106,156].

| <i>Número de onda (cm⁻¹)</i> | <i>Grupos</i> | <i>Atribuição tentativa</i> |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------|
| 3432 | OH com ligações de hidrogênio intermoleculares | v O-H |
| 3122 | Posições 3 e 4 do anel furano | v C-H |
| 2921 | Carbono saturado, CH ₂ | v C-H |
| 1715 | Cetona alifática e/ou dicetona | v C=O |
| 1614 | Ligações -C=C- conjugadas | v C=C |
| 1560 | Ligações -C=C- do anel furano | v C=C |
| 1505 | Ligações -C=C- do anel furano | v C=C |
| 1420 | -CH ₂ -CO- | δ C-C-O (CH ₂) |
| 1355 | Ligações -C=C- conjugadas | v C=C |
| 1214 | Ligações C-O do álcool ou C-O-C do anel | v C-OH, v C-OC |
| 1150 | Hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool | δ C-C-H, v C-O |
| 1070 | =C-O-C= cíclico | v C-O |
| 1015 | Anel furano | v C-O |
| 970 | Hidrogênios do anel furano | δ C-C-H |
| 884 | Hidrogênios do anel furano | δ C-C-H |
| 795 | Hidrogênios do anel furano | δ C-C-H |
| 745 | Hidrogênios do anel furano | δ C-C-H |

No espectro da fração insolúvel do PFA (Figura 26-c), a banda em 3122 cm^{-1} praticamente desaparece, e a banda em 2921 cm^{-1} tem uma significativa diminuição em sua intensidade. A ausência da banda em 3122 cm^{-1} , relativa aos $\nu\text{ C-H}$ das posições 3 e 4 do anel, pode ser atribuída à presença de ligações cruzadas nestas posições. Ligações cruzadas no carbono CH_2 em ponte também podem estar igualmente presentes nesta amostra, acarretando na diminuição da intensidade da banda em 2921 cm^{-1} mencionada anteriormente. De acordo com resultados presentes na literatura, esta última situação deve ser mais favorecida para este tipo de polímero [105]. A presença de ramificações e/ou reticulações na fração insolúvel do PFA era esperada, uma vez que é conhecido que estes grupamentos acarretam em uma significativa diminuição na solubilidade de polímeros [157].

De acordo com o exposto anteriormente, deve-se esperar que a fração solúvel seja formada por espécies sem ligações cruzadas, ou seja, cadeias lineares, oligômeros de baixa massa molar e monômero não polimerizado. Conforme pode ser observado na Figura 26-d, a presença da banda em 3122 cm^{-1} , nesta fração, confirma esta proposta.

Uma banda em 1715 cm^{-1} foi observada para o PFA e para todas as suas frações derivadas (Figuras 26-b, 26-c e 26-d). Esta banda é atribuída a formação de uma espécie dicetona ($\nu\text{ C=O}$), e que não desaparece após o tratamento com clorofórmio, indicando que esta espécie faz parte da cadeia polimérica, podendo estar em uma ou em várias posições (de acordo com o esquema presente na Figura 16-III).

A amostra da fração do PFA insolúvel em CHCl_3 foi pirolisada a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ e sob fluxo de argônio, sendo que o material

resultante apresentou coloração preta e foi caracterizado através das técnicas de espectroscopia Raman, DRX e MEV.

Uma ferramenta essencial na caracterização de materiais a base de carbono é a espectroscopia Raman, sendo que esta técnica mostra-se sensível a mudanças na estrutura e microestrutura destes materiais. Uma vez que a espectroscopia Raman é uma técnica que fornece informações relacionadas com a ordem a curta distância, sua utilização permite revelar diferenças entre as várias formas de carbono pirolítico [158].

Os espectros Raman do grafite e de várias formas de carbono desordenado têm sido extensivamente investigados [159]. Estes espectros apresentam basicamente duas bandas: uma banda em 1580 cm^{-1} , atribuída à banda G de um dos dois modos ativados E_{2g} , e é observada para todos os materiais a base de carbono sp^2 . Para materiais altamente ordenados, como por exemplo o grafite, o espectro Raman apresenta somente a banda G, sendo que esta possui como principais características uma alta intensidade associada à uma largura de banda muito pequena [160]. No grafite (ou carbono) desordenado, esta banda pode sofrer um deslocamento para até 1602 cm^{-1} . A outra banda presente encontra-se em aproximadamente 1350 cm^{-1} é atribuída à banda D do modo ativado A_{1g} , e que possui como característica marcante um elevado alargamento. Esta banda é espectralmente proibida, sendo que sua manifestação deve-se à uma quebra na regra de seleção, devido ao relaxamento na simetria ocasionada por tamanhos reduzidos dos cristais ($L < 1000\text{ Å}$ - descontinuidade na interface), o que acarreta no chamado “efeito de borda” [123,160,161]. A banda D é característica de carbono desordenado, sendo que sua largura e intensidade são fatores que variam com o grau de desordem do material. Atualmente, alguns pesquisadores têm sugerido que o tamanho reduzido dos cristais pode não ser a única causa do aparecimento da banda D, sendo que esta também poderia ser influenciada

por efeitos de orientação. Quanto maior a intensidade e maior a largura, mais desordenado este material se apresenta [123,160].

O espectro Raman do carbono obtido pela pirólise da amostra PFA-insolúvel (Figura 27) apresenta duas bandas, centradas em a 1582 (banda G) e 1321 cm^{-1} (banda D). A intensidade relativa (I_D/I_G) calculada para estas bandas é de 3,88 e as larguras das bandas D e G são 249 e 88 cm^{-1} , respectivamente, sendo que estes dados estão de acordo com os observados na literatura [162,163].

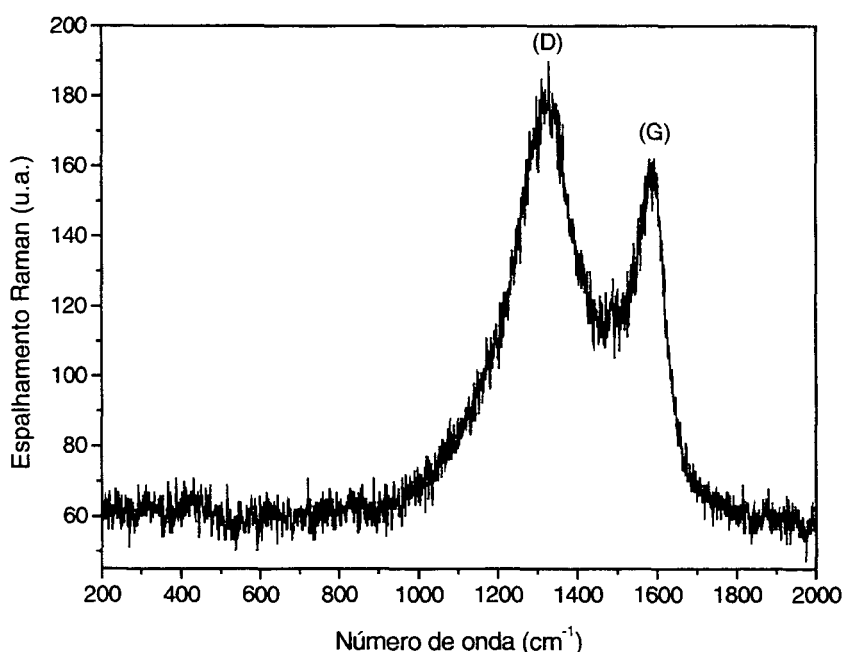


Figura 27– Espectro Raman da amostra PFA-insolúvel pirolisada a 900 °C sob fluxo de argônio.

O difratograma de raios-X da amostra de carbono produzida (Figura 28) apresenta dois picos muito largos, típicos de carbono desordenado, relacionados aos planos 002 e 101. O valor da distância interplanar d_{002} para este material é de 3,903 Å. Este valor é bastante elevado quando comparado com o observado para o

grafite (3,354 Å) [1], e está diretamente relacionado com o grau de desorganização do material.

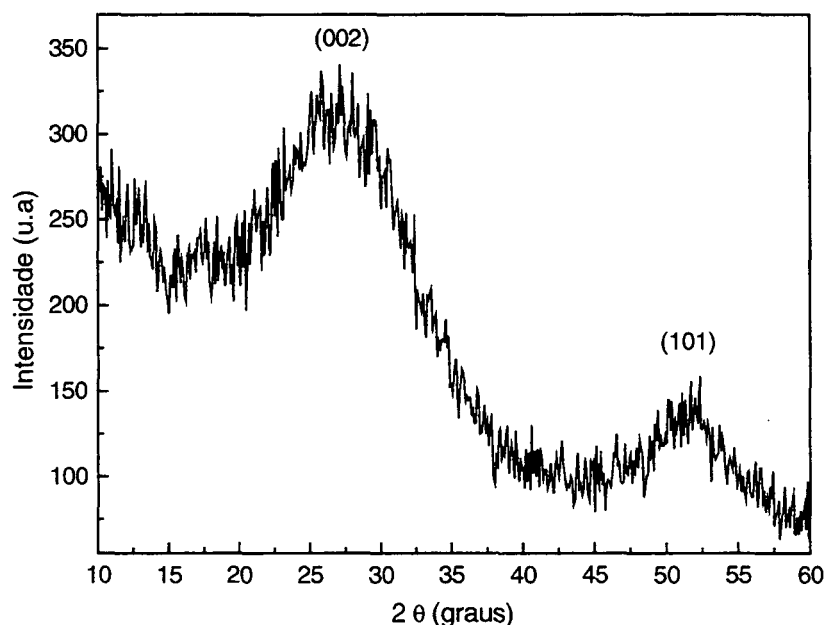


Figura 28– Difratoograma de raios-X da amostra PFA-insolúvel pirolisada a 900 °C sob fluxo de argônio.

As análises por DRX permitiram também determinar uma importante característica dos diferentes materiais à base de carbono, ou seja, a estimativa do valor da dimensão do cristalito na direção do eixo c (L_c – ver Introdução), calculado pela fórmula de Scherrer, a partir da largura à meia altura do pico 002 [159]. A equação de Scherrer é representada da seguinte maneira:

$$\tau = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (\text{Equação 1})$$

onde: τ = tamanho do cristalito

λ = comprimento de onda dos raios- X

β = largura a meia altura (em rad)

k = constante (0,9 para cristalitos esféricos)

θ = ângulo de Bragg do pico 002

O valor de L_c encontrado para esta amostras, através da aplicação da Equação 1, foi de 8,18 Å. Este valor encontra-se na faixa observada na literatura para carbono vítreo resultante da pirólise de precursores poliméricos [159].

As fotomicrografias desta amostra (Figura 29) indicam ainda a formação de um material formado por uma massa aglomerada (Figura 29-a) e que apresenta vários poros em algumas partículas (Figura 29-b).

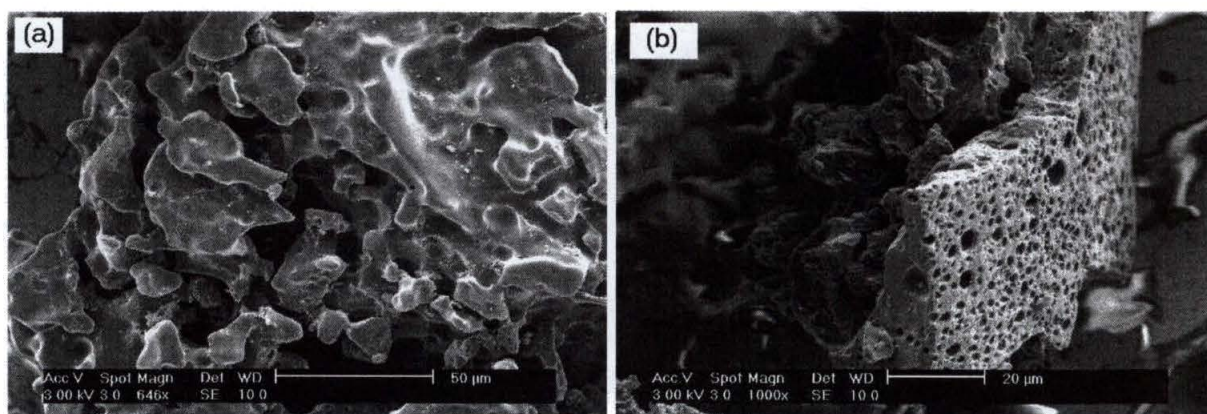


Figura 29- Microscopia eletrônica de varredura da amostra PFA-insolúvel pirolisada a 900 °C: (a) aumento de 646 vezes; (b) aumento de 1000 vezes.

Todos os resultados apresentados anteriormente, obtidos para a amostra resultante da pirólise da fração insolúvel do PFA livre, indicam a formação de um material desordenado e poroso conhecido como carbono vítreo, confirmando os dados presentes na literatura de que o PFA é um excelente precursor para este tipo de material.

4.2- CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/PFA, PVG/C E DO CARBONO EXTRAÍDO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/C

4.2.1- CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/PFA

Através da reação de polimerização do FA na presença do PVG, foram produzidos nanocompósitos inéditos formados entre o PVG e o PFA. Estes novos nanocompósitos apresentaram uma coloração marrom, que é característica da formação do polímero. A quantidade de polímero formado nos poros do PVG é proporcional ao tempo de contato desta matriz com a solução (FA/ác.oxálico) ou somente com o FA (Tabela II).

Conforme pode ser observado na Tabela II, foram preparados vários nanocompósitos PVG/PFA a partir de diferentes condições experimentais. As primeiras amostras foram preparadas utilizando-se ácido oxálico como catalisador, sendo que a relação ácido oxálico/álcool furfurílico foi variada, assim como a temperatura e o tempo da reação. Posteriormente, partiu-se para o preparo de amostras sem o catalisador ácido. Todas estas amostras foram preparadas com a placa de PVG imersa no FA (amostras PVG/PFA-1 a 5). Entretanto, este procedimento poderia levar a formação de uma grande mistura no interior do PVG, uma vez que durante a polimerização do FA, uma nova massa de monômero continuaria a difundir-se para o interior dos poros. Visando a obtenção de amostras contendo uma única espécie polimérica, adotou-se o procedimento de síntese dos nanocompósitos PVG/PFA-6 a 9, onde inicialmente o PVG foi adicionado ao FA, à temperatura ambiente, para que o monômero difunda-se para o interior dos poros do PVG, e posteriormente esta placa PVG/FA foi tratada a 70 °C por 3 dias, garantindo-

se que, na presença dos grupos silanóis da superfície do PVG, todo monômero incorporado foi polimerizado. As discussões envolvendo estas amostras seguirão a divisão em grupos apresentada na Tabela III, onde o grupo I representa as amostras preparadas com a placa de PVG imersa o tempo todo na solução de FA e ácido oxálico (PVG/PFA-1 a 4) ou somente no FA (PVG/PFA-5) e o grupo II representa as amostras cujas etapas de impregnação do FA e a subsequente polimerização ocorreram separadamente (PVG/PFA-6 a 9).

Como pode ser observado na Tabela III, a quantidade de polímero formada nos nanocompósitos gira em torno de 20-26 % em massa para a maioria das amostras. Esta quantidade é ligeiramente superior nas amostras do grupo I (25-26 %) que nas amostras do grupo II (aproximadamente 20%) como era de se esperar. Com relação às amostras do grupo II, nota-se que com 1 minuto de contato entre o PVG e o FA, a quantidade de polímero formada após o tratamento térmico a 70 °C é de 13 % em massa (PVG/PFA-6). Este valor sobe para 20,1 % com 10 minutos de contato (PVG/PFA-7) e mantém-se praticamente constante neste valor com o aumento do tempo de contato para 30 minutos (PVG/PFA-8, 21,8 %) e 1440 minutos (PVG/PFA-9, 20,9 %). Estes resultados são fortes indicativos que 10 minutos de contato são suficientes para que o PVG fique saturado de monômero, e que após este período não há difusão adicional do monômero para os poros do PVG.

Os nanocompósitos inéditos PVG/PFA foram caracterizados através da técnica de espectroscopia infravermelho, em modo transmitância (IV) e reflectância difusa (RD-IV). Os espectros IV das amostras obtidas em modo transmitância (Figuras 30 e 31) apresentam, além das bandas do PVG, bandas em 1715 e 2930 cm^{-1} , atribuídas ao PFA, dando um forte indício de que o polímero foi formado.

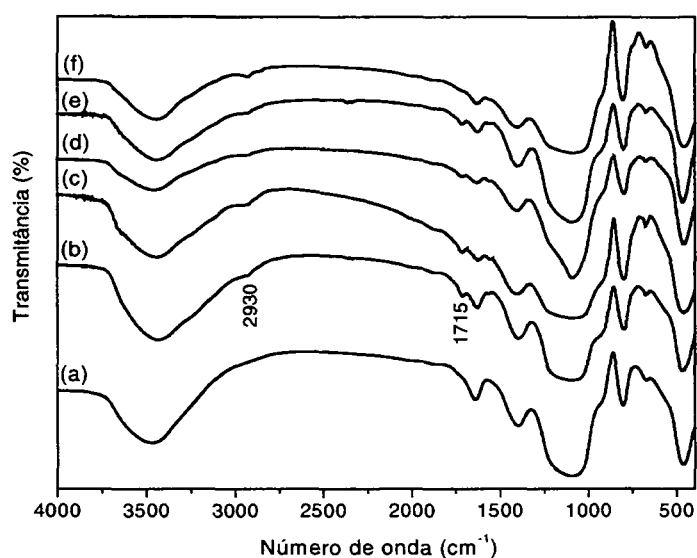


Figura 30- Espectros IV do PVG e das amostras PVG/PFA do grupo I: (a) PVG; (b) PVG/PFA-1; (c) PVG/PFA-2; (d), PVG/PFA-3; (e) PVG/PFA-4; (f) PVG/PFA-5.

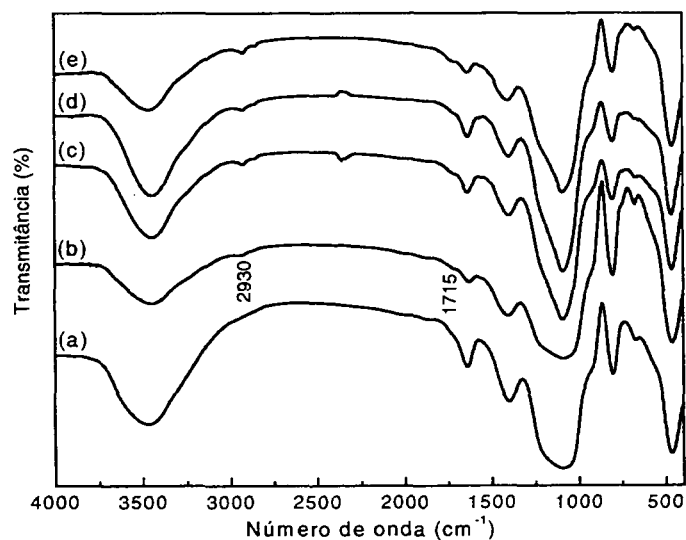


Figura 31- Espectros IV do PVG e das amostras do grupo II: (a) PVG; (b) PVG/PFA-6; (c) PVG/PFA-7; (d) PVG/PFA-8; (e) PVG/PFA-9.

Conforme pode ser observado nas Figuras 30 e 31, os espectros são muito dominados pelo espectro do PVG puro. Desta forma, partiu-se para a caracterização dos nanocompósitos PVG/PFA através da técnica de RD-IV.

Todos os espectros RD-IV das amostras dos nanocompósitos PVG/PFA formados pela polimerização do FA, mostraram o aparecimento de bandas em 1715 e 2930 cm^{-1} , que são características do PFA (Figuras 32 e 33), de maneira análoga ao observado nos espectros em modo transmitância. Além disso, observa-se, para todas as amostras, o desaparecimento da banda em 3745 cm^{-1} , presente no espectro do PVG puro (Figuras 32-a e 33-a). Esta banda é característica de grupamentos O-H livres, ou seja, que não interagem através de pontes de hidrogênio e seu desaparecimento, após a formação do polímero, indica a ocorrência de uma interação entre os grupamentos Si-OH do PVG e o PFA formado, provavelmente via pontes de hidrogênio com os grupamentos O-H terminais do polímero. Este é um resultado importante no sentido de que indica que existem fortes interações entre as frações orgânica (PFA) e inorgânica (PVG) dos nanocompósitos obtidos. Nota-se, em todas as amostras, a ausência da banda em 3122 cm^{-1} , indicando inicialmente que a espécie formada no interior do PVG é similar à fração do PFA insolúvel em clorofórmio.

As variações decorrentes da polimerização do FA nos poros do PVG, com ou sem a presença de ácido oxálico, foram acompanhadas por espectroscopia UV-Vis. Estas medidas foram realizadas diretamente na placa de PVG, à temperatura ambiente, em diferentes tempos de reação, sendo considerado tempo zero o momento no qual a placa de PVG foi mergulhada no FA. Os resultados estão presentes na Figura 34 (amostra contendo ácido oxálico) e Figura 35 (amostra sem ácido oxálico).

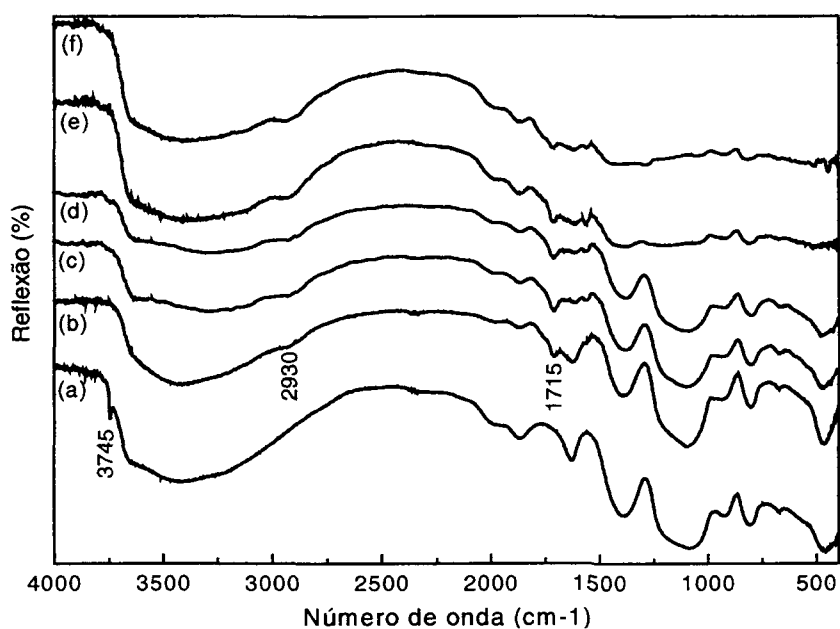


Figura 32- Espectros RD-IV do PVG e das amostras do grupo I. (a) PVG; (b) PVG/PFA-1; (c) PVG/PFA-2; (d) PVG/PFA-3; (e) PVG/PFA-4; (f) PVG/PFA-5.

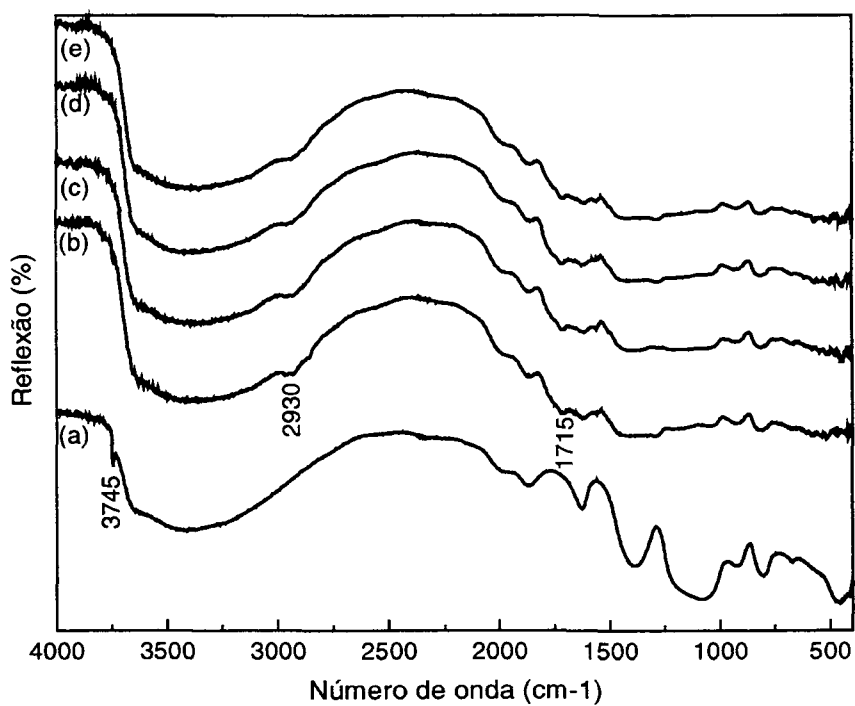


Figura 33- Espectros RD-IV do PVG e das amostras do grupo II. (a) PVG, (b) PVG/PFA-6; (c) PVG/PFA-7; (d) PVG/PFA-8; (e) PVG/PFA-9.

Pode-se observar, nas Figuras 34 e 35, que o PVG não apresenta absorção na faixa de aproximadamente 250 a 820 nm, e que o FA começa a absorver em $\lambda < 420$ nm. O início da polimerização é marcado pelo aparecimento de bandas em 475 e 590 nm, que vão aumentando de intensidade com o aumento do tempo de reação. Após aproximadamente 3 dias de reação, uma nova banda, em 760, também começa a ser detectada. Um dado extremamente importante, concluído a partir das Figuras 34 e 35, é que a espécie formada no interior do PVG é exatamente a mesma quando se utiliza ou não o ácido oxálico, sendo que, como era esperado, sua formação é muito mais rápida na presença deste catalisador. Estes dados confirmam definitivamente que os hidrogênios do PVG são suficientemente ácidos para polimerizar o FA.

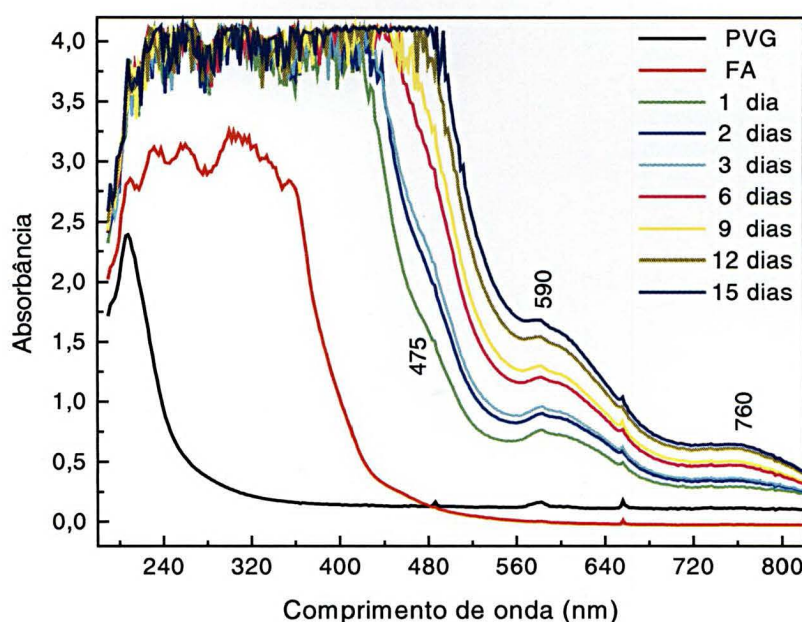


Figura 34- Espectros UV-Vis do PVG/PFA produzido com ácido oxálico como catalisador, em diferentes tempos de reação.

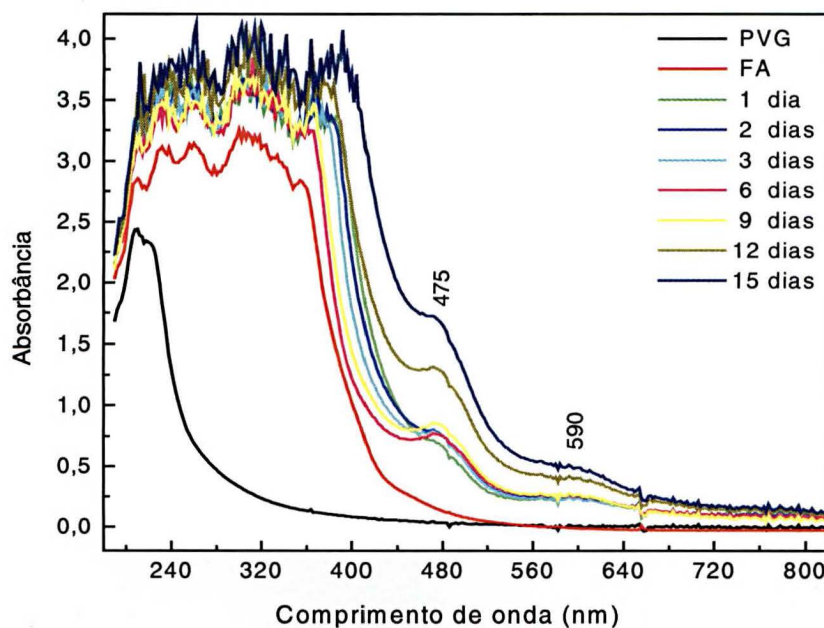


Figura 35- Espectro UV-Vis do PVG/PFA produzido na ausência do catalisador ácido oxálico, em diferentes tempos de reação.

Não existem trabalhos na literatura que visem um estudo aprofundado do espectro eletrônico do PFA ou de seus oligômeros. Baseado nisto, e com o intuito de interpretação dos espectros apresentados nas Figuras 34 e 35, foram realizados cálculos teóricos semi-empíricos de oligômeros do álcool furfurílico. As estruturas otimizadas para o heptâmero e para o octâmero com uma substituição no anel estão ilustradas na Figura 36. Os espectros calculados para estas duas estruturas não apresentam bandas no visível, sendo que a principal banda, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo os átomos de carbono do anel furano, está localizada, respectivamente, em 279,2 nm e 279,5 nm. Estes dados indicam que o crescimento linear ou lateral da cadeia praticamente não altera o espectro eletrônico do oligômero. Além disso, pode-se concluir que a estrutura ideal do PFA não apresentaria as bandas de absorção no visível observadas nos espectros presentes nas Figuras 34 e 35.

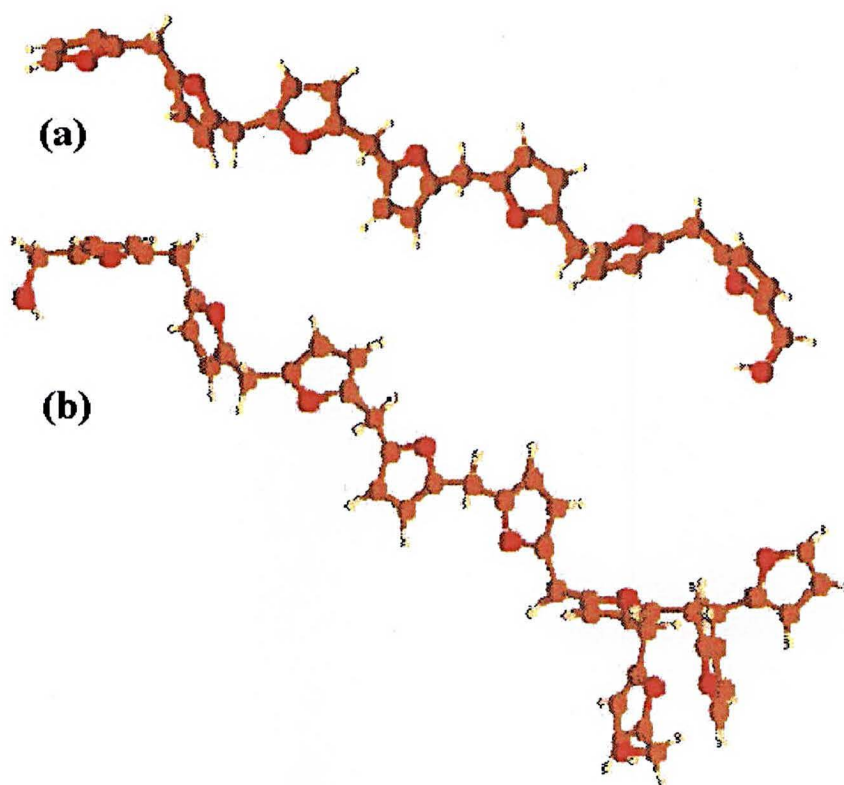


Figura 36 – Estruturas otimizadas de oligômeros do FA: (a) heptâmero; (b) octâmero contendo um anel ramificado.

A seguir, realizou-se cálculos envolvendo um heptâmero contendo, no interior da cadeia, um grupamento dicetona, conforme estrutura otimizada presente na Figura 37. A presença dos grupamentos dicetona no polímero formado nos nanocompósitos PVG/PFA foi detectada por espectroscopia IV (Figuras 30 a 33). O espectro calculado para esta estrutura apresenta três bandas no visível: em 490,6 nm (transição $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*$, envolvendo os grupamentos C-H próximos aos oxigênios da carbonila e os átomos de carbono do anel furano); em 616,6 nm (transição $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo átomos de carbono do anel furano na extremidade da molécula onde não há o grupo OH terminal) e em 696,3 nm (transição $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo os átomos de carbono do anel na extremidade da molécula onde há o grupamento OH

terminal). Estas bandas podem ser diretamente relacionadas com as bandas observadas nos espectros do PVG/PFA, respectivamente em 475, 590 e 760 nm. As diferenças observadas entre os valores dos máximos de absorção entre os espectros experimentais e os calculados estão dentro da faixa de erro aceitável para cálculos desta natureza, uma vez que vários fatores não foram levados em consideração, tais como interações entre cadeias, tamanho da cadeia, interações existentes entre o PVG e o PFA (nos nanocompósitos), número de grupamentos dicetona presentes na cadeia, etc.

As conclusões obtidas a partir dos cálculos teóricos apresentados anteriormente são de extrema importância, uma vez que confirmam a formação da dicetona nos polímeros formados nos nanocompósitos, e auxiliam na interpretação do espectro eletrônico deste polímero, até então muito pouco compreendido.

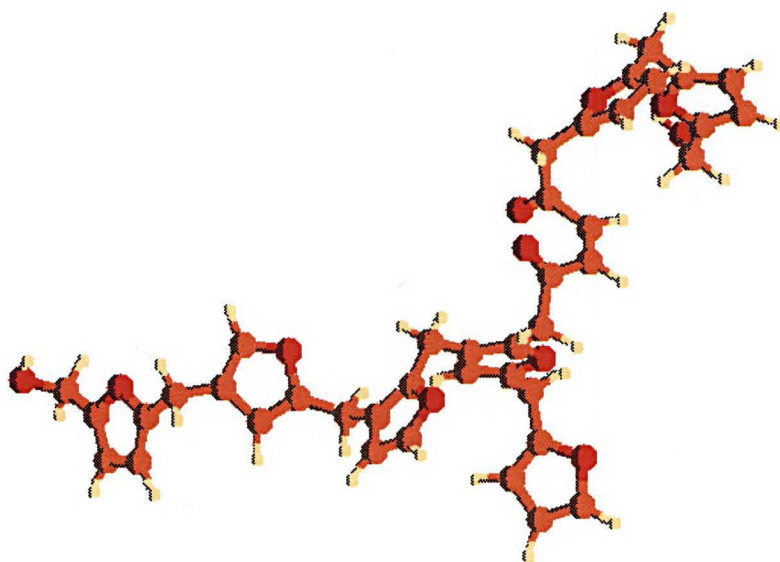


Figura 37 – Estrutura otimizada do heptâmero de FA contendo um grupamento dicetona na cadeia.

Para compreender melhor o produto de polimerização do FA formado no interior do PVG, o nanocompósito foi submetido a um tratamento com HF, sendo que a fração vítrea foi solubilizada e o polímero coletado como fração insolúvel. Este procedimento só é possível devido à conhecida estabilidade do PFA frente ao HF. Foram realizadas extrações do PFA de duas amostras de nanocompósitos PVG/PFA, representativas dos grupos I e II; PVG/PFA-3 (representando o grupo I) e PVG/PFA-6 (representando o grupo II). O material extraído do PVG foi caracterizado através de espectroscopia IV (Figura 38).

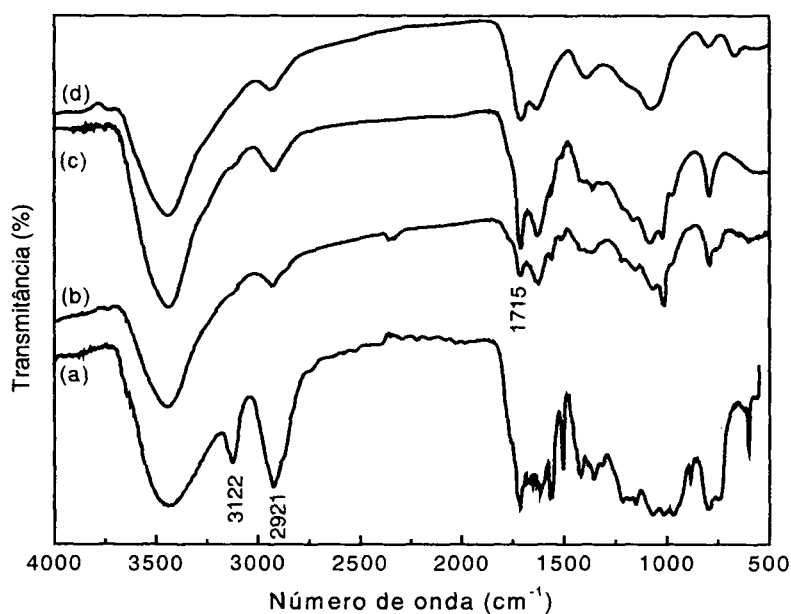


Figura 38- Espectros IV de diferentes amostras de PFA: (a) fração bruta do PFA livre; (b) PFA-insolúvel em CHCl_3 ; (c) PFA resultante do tratamento do PVG/PFA-3 com HF; (d) PFA resultante do tratamento do PVG/PFA-6 com HF.

Pode-se notar, na Figura 38, que o PFA extraído das amostras PVG/PFA-3 (Figura 38-c) e PVG/PFA-6 (Figura 38-d) possuem perfis similares entre si, e ainda o mesmo perfil que a fração insolúvel do PFA (Figura 38-b), com a ausência da banda

em 3122 cm^{-1} , indicando que o polímero extraído encontra-se reticulado. A princípio pode-se aferir que o polímero formado no interior do PVG possui as mesmas características da fração insolúvel do PFA, e que o método de síntese empregado para os grupos I e II produzem nanocompósitos com polímeros similares entre si. Entretanto, deve-se ter em mente que o contato desta fração com HF pode ter causado modificações em sua estrutura.

Outra técnica utilizada para estudar o PFA formado no interior dos poros do PVG foi a ressonância magnética nuclear. O espectro ^{13}C -CP-MAS-RMN da amostra PVG/PFA-3 (Figura 39) apresenta as principais bandas características de uma resina PFA curada, descritas a seguir [114]:

- i) uma banda intensa em 151 ppm, atribuída aos átomos de carbono das posições 2 e 5 do anel furano e/ou ao carbono da posição 2 de um anel terminal, ligado a um grupamento $-\text{CH}_2\text{-OH}$;
- ii) uma banda em 109 ppm, atribuída ao carbono das posições 3 e 4 do anel furano;
- iii) uma banda em 143 ppm, relativa ao carbono da posição 5 de um anel terminal;
- iv) uma banda em 29 ppm, que pode ser atribuída ao carbono entre os anéis furano;
- v) uma banda em aproximadamente 204 ppm que diz respeito à presença da espécie dicetona, corroborando mais uma vez os dados de IV e os cálculos teóricos, onde a presença dos grupamentos cetona na cadeia do PFA foi detectada.
- vi) uma banda em 39 ppm, atribuída ao carbono em ponte (CH_2) que teve um hidrogênio substituído por uma outra cadeia polimérica de PFA;

vii) uma banda em 127 ppm, devida à presença de átomos de carbono das posições 3 e 4 do anel que tiveram os átomos de hidrogênio substituídos (ligações cruzadas no anel).

É importante observar que estas duas últimas bandas (39 e 127 ppm) são atribuídas à presença de reticulações tanto nos carbonos do anel quanto no carbono CH_2 em ponte. Os dados obtidos pelo espectro ^{13}C -CP-MAS-RMN da amostra PVG/PFA-3 confirmam definitivamente que a espécie formada no interior dos poros do PVG é o poli-álcool furfúrico. Além disso, estes dados corroboram os obtidos por espectroscopia IV, no sentido de que a espécie formada é similar àquela presente na fração insolúvel do PFA, uma vez que as bandas relativas às ramificações na cadeia também puderam ser observadas por esta técnica.

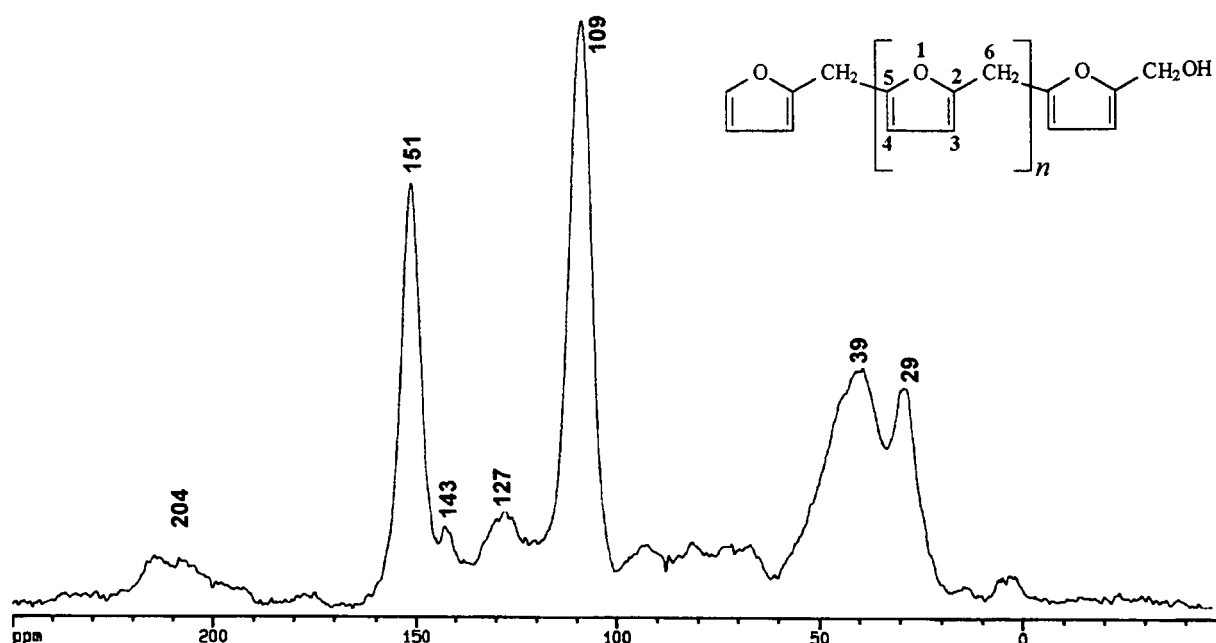


Figura 39- Espectro ^{13}C -CP-MAS-RMN da amostra PVG/PFA-3.

A amostra PVG/PFA-3, bem como o PVG puro foram também analisadas por ^{29}Si -CP-MAS-RMN, cujos espectros estão representados na Figura 40. O

espectro do PVG puro apresenta três bandas distintas, que correspondem a átomos de Si em três ambientes químicos diferentes [147,164]: uma primeira banda em -90 ppm, correspondente a átomos de Si de superfície que encontram-se ligados a duas hidroxilas ($\text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2$); uma segunda banda em $-100,5$ ppm, correspondente a átomos de Si de superfície ligados a somente uma hidroxila ($\text{O}_3\text{Si}(\text{OH})$); e uma terceira banda em -108 ppm, relativo a átomos de Si não superficiais ligados a quatro átomos de oxigênio (SiO_4). O espectro ^{29}Si -CP-MAS-RMN do nanocompósito PVG/PFA-3, mostrado na Figura 40-b, é completamente diferente do espectro do PVG puro (Figura 40-a). Isto ocorre devido à mudança no ambiente químico dos átomos de Si na superfície dos poros do PVG após a formação do polímero, indicando uma interação entre o PFA e a matriz.

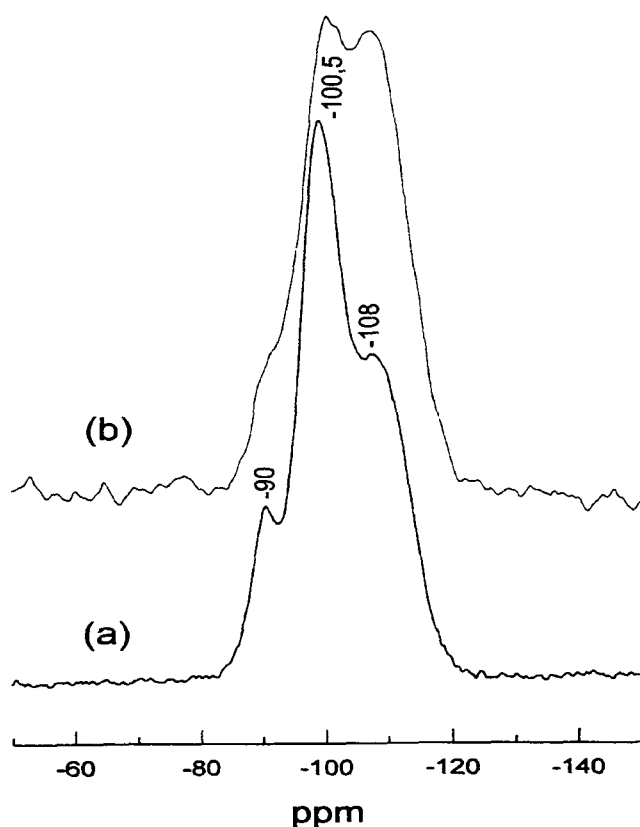


Figura 40- Espectro ^{29}Si -CP-MAS-RMN: (a) PVG; (b) amostra PVG/PFA-3.

Pode-se notar que a principal modificação no espectro da Figura 40-b, em comparação com a Figura 40-a, é uma significativa diminuição na intensidade relativa da banda em aproximadamente -100 ppm, atribuída ao silício superficial ligado a um grupamento OH ($\text{O}_3\text{Si}(\text{OH})$), indicando que a interação do PFA se dá destes grupamentos Si-OH do PVG. Este resultado, novamente, complementa os obtidos através de RD-IV (Figuras 32 e 33), que forneceram os indícios claros de que este tipo de interação estaria ocorrendo.

A caracterização das mostras dos nanocompósitos PVG/PFA permitiu, além de confirmar a formação do polímero no interior do PVG, identificar a espécie polimérica formada e constatar as interações existentes entre o PVG e o PFA. Além disso, à luz dos resultados apresentados, notou-se uma grande similaridade entre os nanocompósitos obtidos no grupo I e no grupo II. A seguir, os produtos resultantes da pirólise dos diferentes nanocompósitos PVG/PFA serão discutidos e caracterizados.

4.2.2- CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/C

Os nanocompósitos do tipo PVG/C formados após a pirólise dos nanocompósitos PVG/PFA apresentam uma coloração preta, característica da formação de carbono. Para tentar caracterizar as amostras de carbono obtidas dentro do PVG (PVG/C), utilizou-se inicialmente a espectroscopia infravermelho (IV e RD-IV). No entanto as informações obtidas através desta técnica não puderam ser consideradas elucidativas, uma vez que o espectro do PVG encobre as principais bandas devidas ao carbono que poderiam ser observadas para o material nesta

região. Desta forma, as técnicas utilizadas para estudar o carbono formado no interior do PVG foram a espectroscopia Raman e a ressonância magnética nuclear com polarização cruzada (^{13}C -CP-MAS-RMN e ^{29}Si -CP-MAS-RMN).

Os espectros Raman das amostras PVG/C são muito similares ao espectro do carbono obtido pela pirólise do PFA livre (discutido na seção 4.1), contendo somente as bandas características de materiais formados a base de carbono desordenado. As bandas presentes no espectro Raman da amostra PVG/C-7, mostrado na Figura 41, estão centradas em 1330 (banda D) e 1600 cm^{-1} (banda G). Nenhuma banda atribuída à matriz vítrea foi observada no espectro, devido ao baixo poder de espalhamento do PVG. Trata-se de um resultado interessante, uma vez que possibilita a caracterização do carbono nanometricamente disperso pela estrutura porosa do PVG, anteriormente à solubilização da fração vítrea com HF.

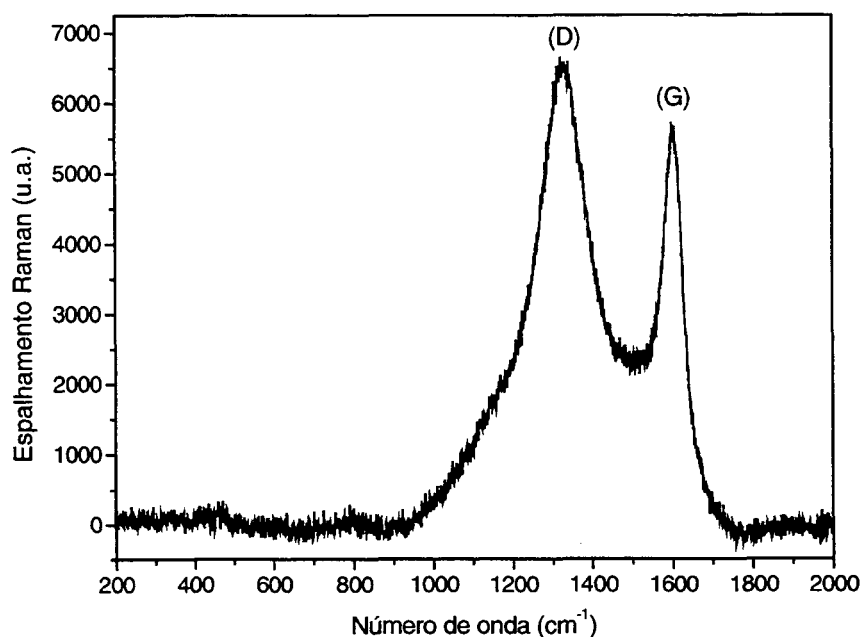


Figura 41- Espectro Raman ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) da amostra PVG/C-7, mostrando as bandas G e D características de carbono desordenado.

Através da análise de ^{13}C -CP-MAS-RMN da amostra PVG/C-3 (Figura 42), foi possível identificar a banda centrada em 126 ppm como sendo de carbono sp^2 , assim como observa-se em estruturas gráficas como os nanotubos de carbono, por exemplo [165-167]. O espectro apresenta ainda um pequeno conjunto de bandas na faixa de 40-17 ppm, que pode ser atribuída à existência de carbono sp^3 na amostra [165], indicando a ocorrência de um processo de grafitação incompleto, restando ainda alguns grupamentos C-H.

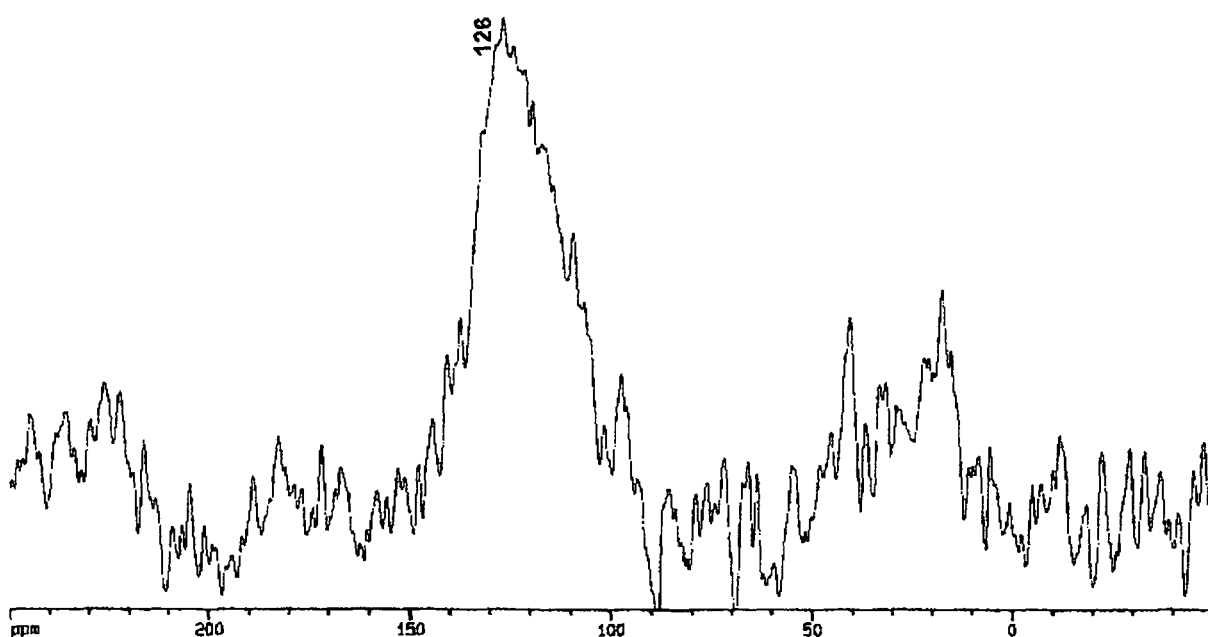


Figura 42- Espectro ^{13}C -CP-MAS-RMN da amostra PVG/C-3.

O espectro ^{29}Si -CP-MAS-RMN do nanocompósito PVG/C-3, Figura 43-b, apresentou bandas com características muito similares às notadas para o espectro do PVG puro (Figura 43-a), indicando que a interação existente entre o PVG e o polímero se desfaz após a pirólise.

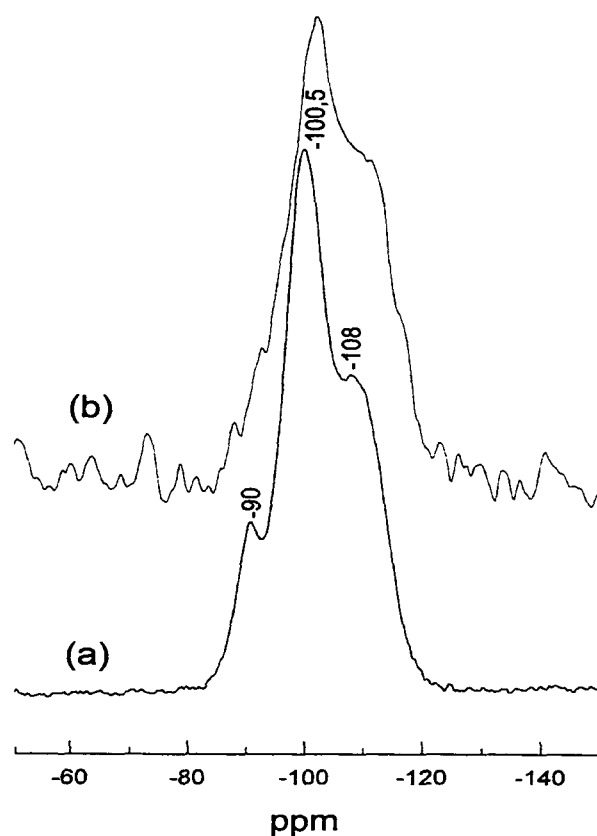


Figura 43- Espectro ^{29}Si -CP-MAS-RMN: (a) PVG; (b) amostra PVG/C-3.

A caracterização dos nanocompósitos PVG/C é bastante importante, uma vez que possibilita uma pré-identificação do carbono formado na estrutura porosa do PVG. A discussão e caracterização do carbono *template* obtido após a solubilização da matriz vítrea em HF será realizada a seguir.

4.2.3- CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO EXTRAÍDO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/C

Após a pirólise do PVG/PFA e dissolução da fração vítrea com HF, o carbono extraído apresenta-se na forma de um pó de aparência visual fina que,

quando triturado, apresenta brilho metálico e uma baixa dureza, semelhante às características observadas para o grafite. Este carbono produzido foi caracterizado através da técnica de IV, espectroscopia Raman, DRX, ^{13}C -CP-MAS-RMN e MEV. A discussão dos espectros IV e Raman, bem como dos DRX, das amostras de carbono extraído estão divididos segundo os grupos I, II e III, definidos na Tabela III. O grupo III corresponde ao conjunto de amostras cuja pirólise foi realizada à temperaturas superiores a 900 °C. Para este estudo escolheu-se uma amostra (PVG/PFA-6) que foi submetida à temperaturas de pirólise de 900, 1000, 1100 e 1200 °C (Tabela III). Os espectros IV de todas as amostras estão presentes na Figura 44 (amostras do grupo I), Figura 45 (amostras do grupo II) e na Figura 46 (amostras do grupo III). Pode-se notar que todos os espectros caracterizam-se por apresentarem uma banda na região entre 1570 e 1605 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=C para materiais formado à base de átomos de carbono com hibridização sp^2 [168]. Alguns espectros apresentam também uma banda em aproximadamente 1250 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento C-O (éter) residual, devido à uma carbonização incompleta [168,169]. Nota-se ainda, no caso especial do espectro da amostra C-4 (Figura 44-d), a presença de uma banda em 1430 cm^{-1} , atribuída a modos de estiramento C-H, conforme discussão da Figura 42 (item 4.2.2) [169].

Nas amostras do grupo III (Figura 46) podemos observar um comportamento interessante, com a banda devida ao estiramento C=C deslocando-se para menores números de onda com o aumento da temperatura de pirólise. Este efeito sugere modificações na estrutura do carbono formado, evidenciando a importância da temperatura de pirólise nas características do material final obtido.

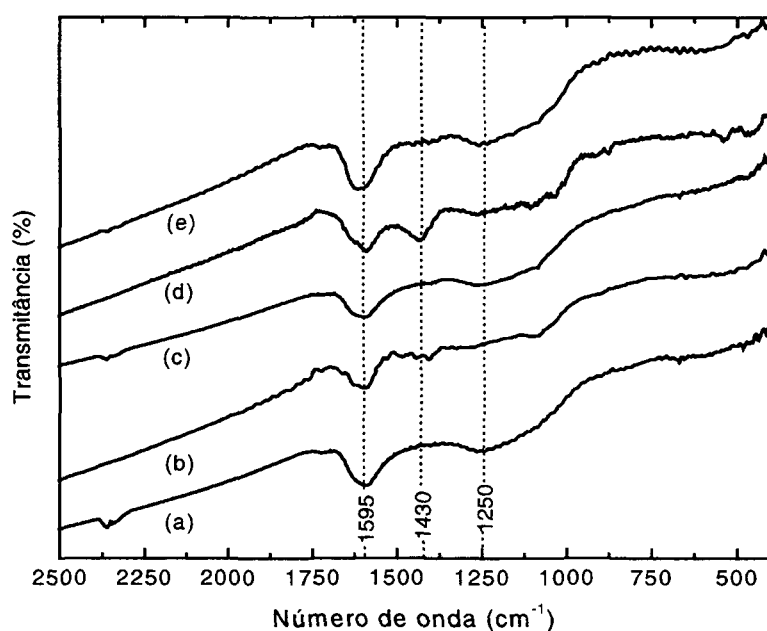


Figura 44- Espectros IV das amostras de carbono *template* do grupo I: (a) C-1; (b) C-2; (c) C-3; (d) C-4; (e) C-5.

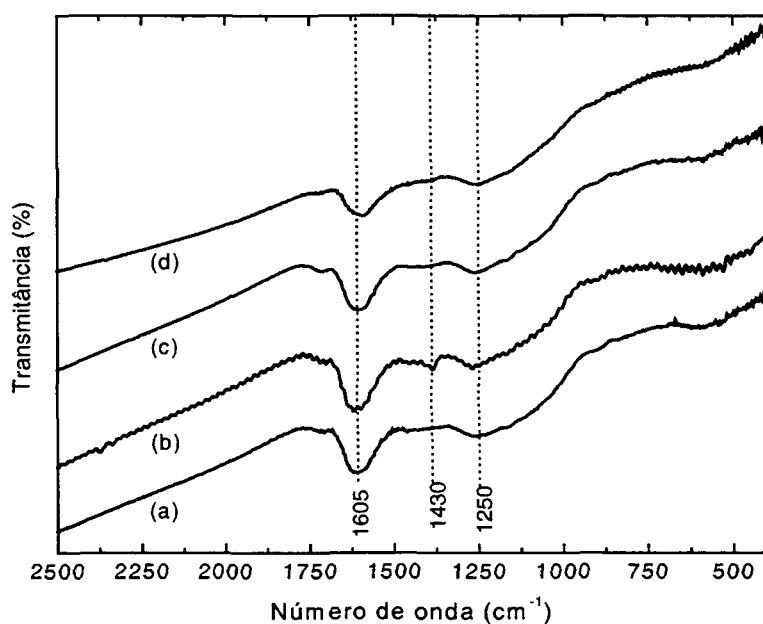


Figura 45- Espectros IV das amostras de carbono *template* do grupo II: (a) C-6; (b) C-7; (c) C-8; (d) C-9.

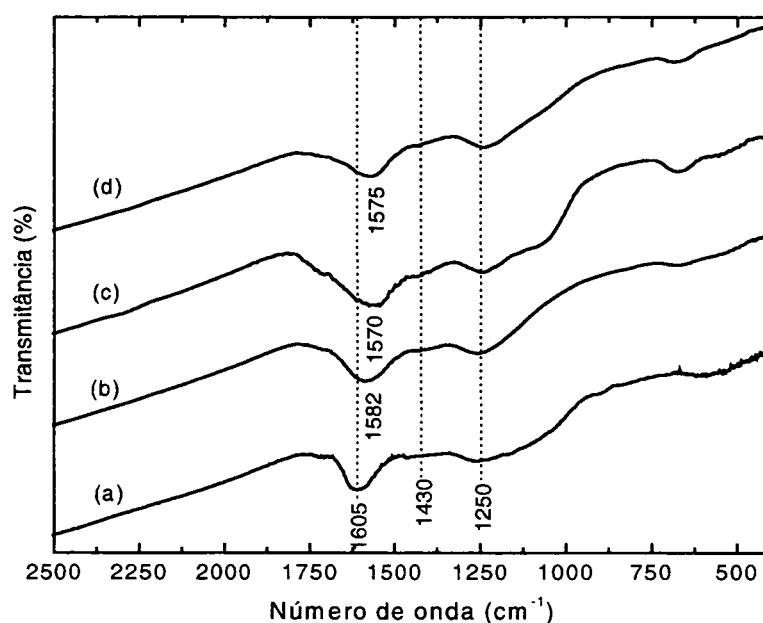


Figura 46- Espectros IV das amostras de carbono *template* do grupo III: (a) C-6; (b) C-6A; (c) C-6B; (d) C-6C.

As amostras de carbono obtidas pela carbonização *template* apresentaram perfis bastante interessantes em seus espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm), Figuras 47, 48 e 49. Observa-se a banda G bastante alargada (quando comparada ao grafite), e também a presença da banda D. A largura de uma banda, no espectro vibracional, geralmente é determinada pelos diferentes tipos de transições que podem ocorrer entre níveis vibracionais distintos, isto é, transições entre diferentes níveis rotacionais de diferentes níveis vibracionais. Neste caso, o alargamento da banda G indica uma maior heterogeneidade e/ou desordem desta amostra. A presença da banda D indica a formação de um material desordenado, sendo que nestas amostras a largura desta banda e a intensidade são maiores que as observadas para a banda G.

A intensidade relativa das bandas D e G (I_D/I_G) do espectro Raman é utilizada como uma ferramenta adicional na caracterização de materiais à base de carbono [158,159]. Os valores de I_D e I_G podem ser obtidos através do cálculo das

áreas das respectivas bandas por deconvolução bi-Lorentziana [122], conforme ilustrado na Figura 50 para a amostra C-1.

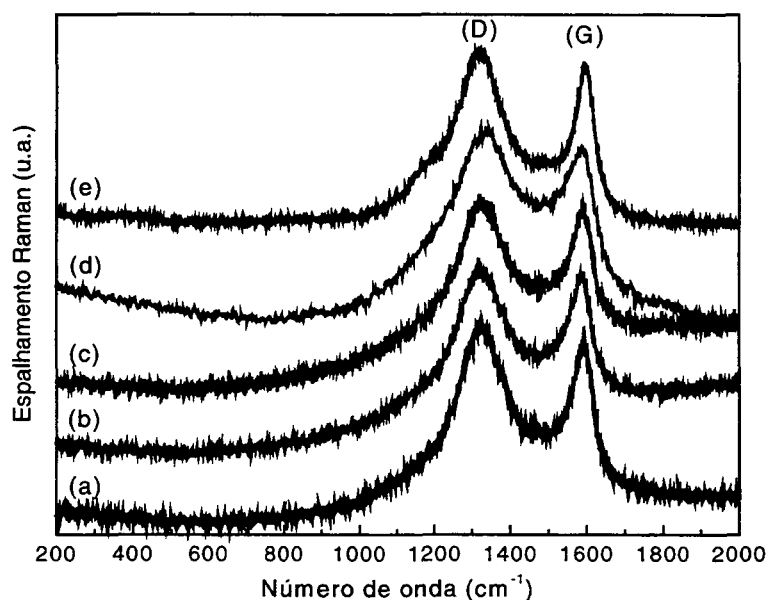


Figura 47- Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) das amostras de carbono *template* do grupo I: (a) C-1; (b) C-2; (c) C-3; (d) C-4; (e) C-5.

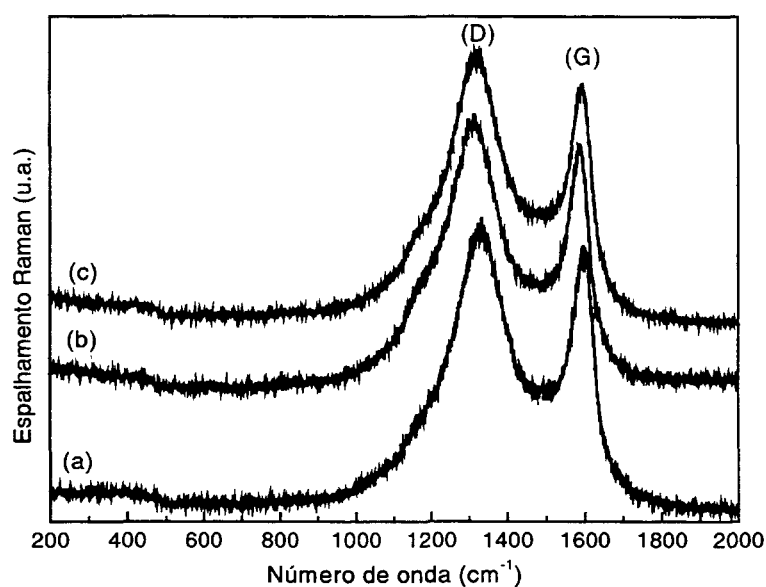


Figura 48- Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) das amostras de carbono *template* do grupo II: (a) C-6, (b) C-7; (c) C-8.

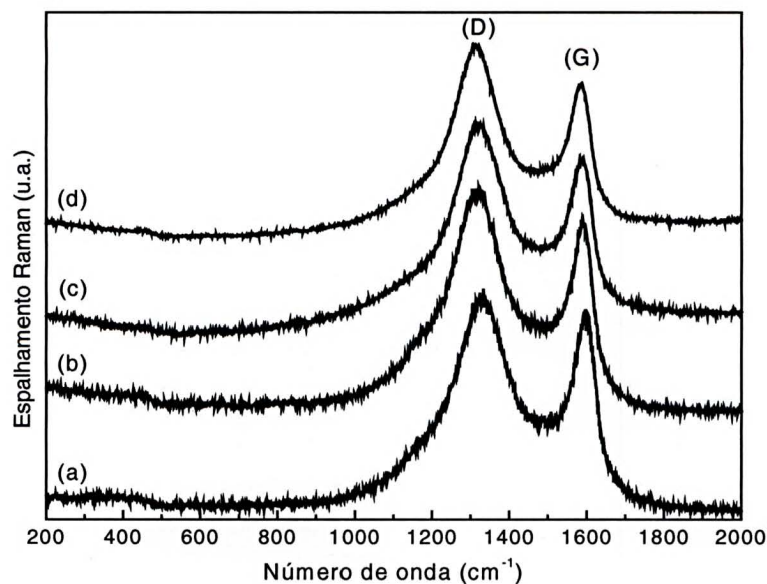


Figura 49- Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) das amostras de carbono *template* do grupo III: (a) C-6, (b) C-6A; (c) C-6B; (d) C-6C.

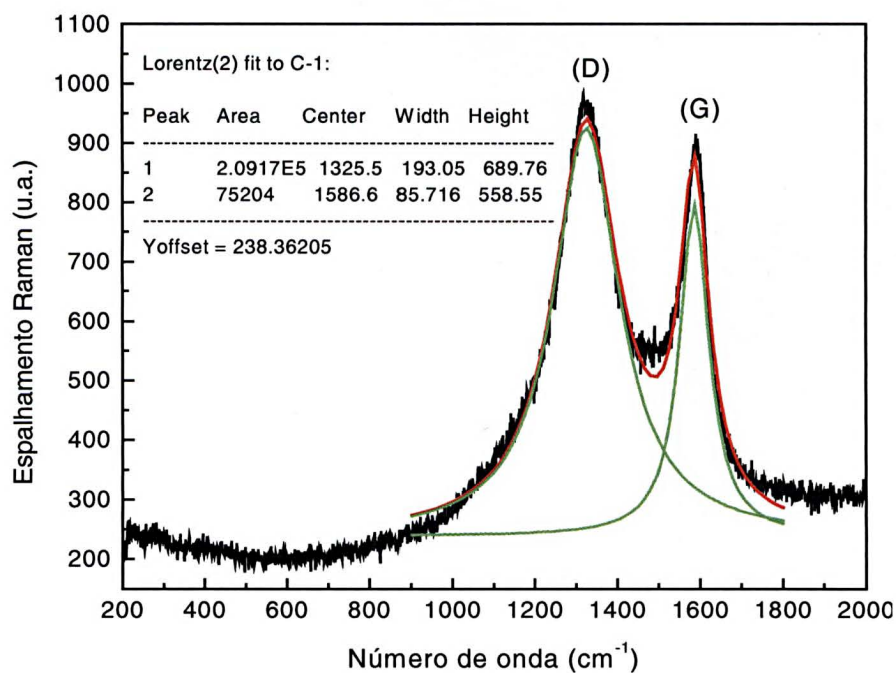


Figura 50- Espectro Raman ($\lambda=632,8$ nm) da amostra C-1, mostrando a deconvolução bi-Lorentziana das bandas em ~ 1325 e ~ 1587 cm^{-1} .

Os resultados das deconvoluções dos espectros obtidos com laser de 632,8 nm de todas as amostras, encontram-se sumarizados na Tabela V. Como pode ser observado, a tentativa de correlacionar os dados com as diferentes amostras não é uma tarefa fácil, uma vez que não foi possível observar-se comportamentos sistemáticos nos resultados obtidos. De uma maneira geral, pode-se aferir que todas as amostras de carbono *template* apresentam um comportamento muito similar entre si. Algumas considerações, entretanto, podem ser tecidas a partir da Tabela V:

i) Os valores de I_D/I_G são menores para as amostras preparadas com ácido oxálico (C-1 a C-4), indicando que estas amostras são ligeiramente mais cristalinas que as demais;

ii) dentre as amostras do grupo II não há diferença significativa nos valores de I_D/I_G , indicando que as amostras são muito similares entre si, e que os diferentes tempos de impregnação do FA no PVG, antes da polimerização, não influenciam no material final obtido;

iii) os valores de I_D/I_G tendem a diminuir com o aumento da temperatura de pirólise, como pode ser observado para as amostras do grupo III, e ilustrado na Figura 51. Este comportamento indica que o aumento da temperatura deve produzir amostras menos desordenadas. Entretanto, esta observação não é condizente com os resultados obtidos por DRX, conforme será discutido posteriormente;

iv) todas as amostras apresentaram valores de I_D/I_G inferiores ao observado para o carbono obtido pela pirólise do PFA livre ($I_D/I_G = 3,883$), indicando que todo o carbono *template* obtido apresenta um grau de organização superior.

Tabela V– Características das bandas D e G mostradas nos espectros das amostras do grupo I (Figura 47), grupo II (Figura 48) e do grupo III (Figura 49), segundo metodologia de deconvolução mostrado na Figura 50.

| <i>Amostra</i> | <i>Posição da banda D (cm⁻¹)</i> | <i>Posição da banda G (cm⁻¹)</i> | <i>Largura da banda D (cm⁻¹)</i> | <i>Largura da banda G (cm⁻¹)</i> | <i>I_D / I_G</i> |
|----------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| C-1 | 1325 | 1587 | 193 | 86 | 2,78 |
| C-2 | 1320 | 1585 | 204 | 155 | 1,66 |
| C-3 | 1321 | 1589 | 216 | 163 | 1,68 |
| C-4 | 1333 | 1578 | 243 | 110 | 3,06 |
| C-5 | 1318 | 1592 | 185 | 211 | 3,48 |
| C-6 | 1329 | 1593 | 202 | 69 | 3,46 |
| C-7 | 1311 | 1583 | 201 | 68 | 3,76 |
| C-8 | 1319 | 1588 | 198 | 68 | 3,57 |
| C-9 | - | - | - | - | - |
| C-6A | 1319 | 1586 | 196 | 78 | 3,17 |
| C-6B | 1322 | 1584 | 185 | 76 | 3,21 |
| C-6C | 1313 | 1581 | 167 | 74 | 3,04 |

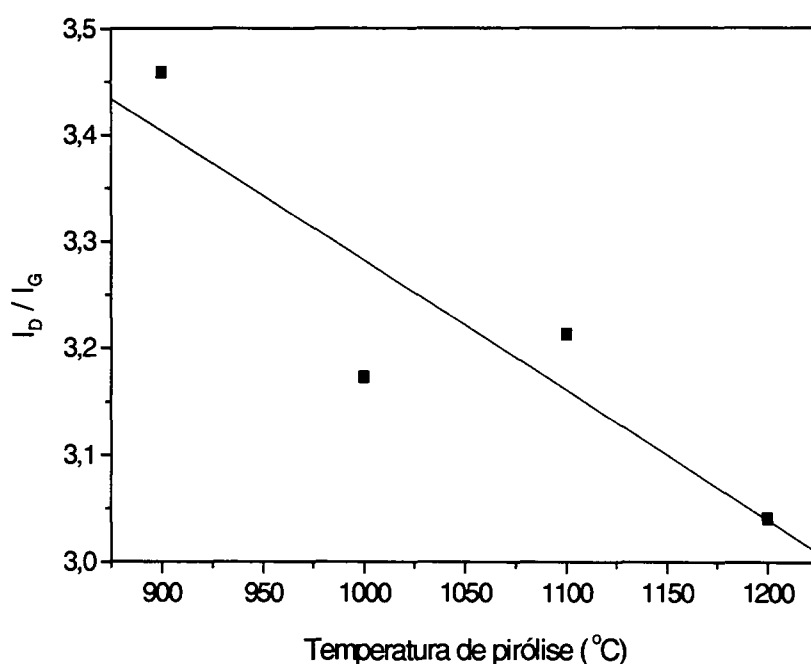


Figura 51- Razão I_D/I_G em função do aumento da temperatura de pirólise das amostras do grupo III.

A Figura 52 apresenta os espectros Raman das amostras do grupo II, mas desta vez utilizando uma fonte de excitação de energia diferente ($\lambda=514,5$ nm) da utilizada anteriormente. A obtenção dos espectros com outro laser de excitação deve-se ao fato de que, de acordo com Tuinstra e Koenig, é possível correlacionar a razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) com o tamanho dos cristalitos ao longo do plano basal (L_a), através da Equação:

$$L_a = 44. (I_D/I_G)^{-1} \quad (\text{Equação 2})$$

Esta equação, entretanto, só é válida para espectros Raman obtidos com laser de 488 ou 514,5 nm [122,170].

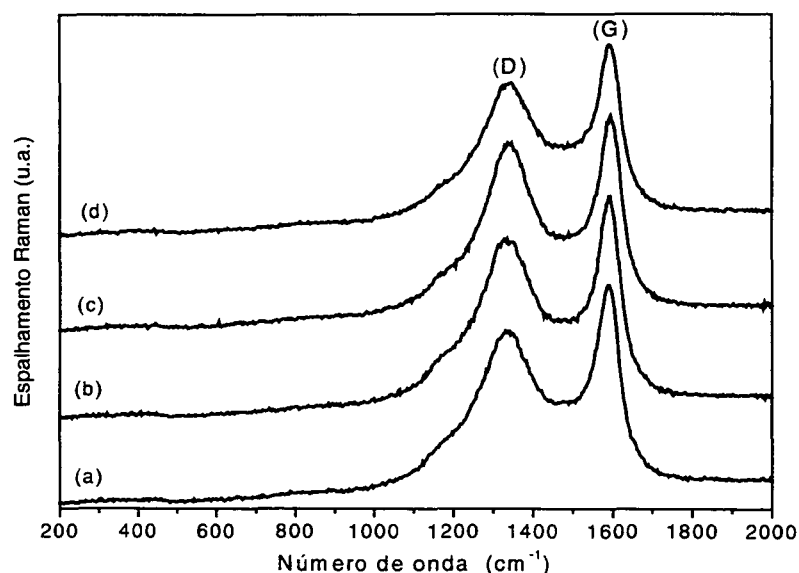


Figura 52- Espectros Raman ($\lambda=514,5$ nm) das amostras de carbono *template* do grupo II: (a) C-6; (b) C-7; (c) C-8; (d) C-9.

Nos espectros presentes na Figura 52, verifica-se a mudança da intensidade relativa das bandas G e D (quando comparado com os espectros obtidos com laser de 632,8 nm), sendo que esta mudança é devida a mudança nas interações radiação/matéria acarretada pela variação da energia do laser, levando à situação conhecida como Raman ressonante [171].

Através dos cálculos das intensidades de cada banda, realizada de maneira similar àquela ilustrada na Figura 50, foi possível calcular os valores de L_a para cada amostra de carbono *template* do grupo II. Os resultados encontram-se sumarizados na Tabela VI.

Conforme pode ser verificado na Tabela VI, os valores de I_D/I_G , de posição e largura das bandas são muito próximos entre si, indicando que tratam-se de amostras similares (corroborando os dados obtidos com laser de 632,8 nm para este conjunto de amostras). Os valores de L_a obtidos também estão próximos entre si e coerentes com os valores descritos na literatura para carbonos desordenados [159].

Não é possível notar uma mudança coerente nas posições das bandas G e D, bem como também nos valores de largura dessas bandas. Os valores de L_a calculados também não seguem uma tendência com o aumento do tempo de impregnação. Porém, estes valores indicam a formação de nanocristalitos de carbono com tamanho médio de aproximadamente 18 Å.

Tabela VI- Dados obtidos a partir da deconvolução dos espectros presentes na Figura 52. Os valores de L_a foram calculados segundo a Equação 2.

| <i>Amostra</i> | <i>Posição da banda D (cm^{-1})</i> | <i>Posição da banda G (cm^{-1})</i> | <i>Largura da banda D (cm^{-1})</i> | <i>Largura da banda G (cm^{-1})</i> | I_D / I_G | L_a (Å) |
|----------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------|-----------|
| C-6 | 1339 | 1586 | 238 | 80 | 2,56 | 17,18 |
| C-7 | 1338 | 1588 | 225 | 77 | 2,57 | 17,14 |
| C-8 | 1342 | 1592 | 196 | 78 | 2,30 | 19,14 |
| C-9 | 1344 | 1590 | 226 | 81 | 2,38 | 18,47 |

As amostras de carbono extraído também foram analisadas através da técnica de DRX (Figuras 53, 54 e 55). Todos os difratogramas, de todas as amostras de carbono *template* obtidos, apresentam perfil muito similares entre si, e característico de materiais a base de carbono desordenado, apresentando o pico relativo à distância interplanar do grafite (d_{002}) bastante “alargado”, com valores de distâncias interplanares superiores ao do grafite. Os difratogramas de raios-X também foram utilizados para calcular-se o tamanho do cristalito ao longo do eixo c (L_c) de todas as amostras, através da lei de Scherrer (Equação 1). Todas as informações extraídas dos difratogramas das amostras encontram-se listados na Tabela VII.

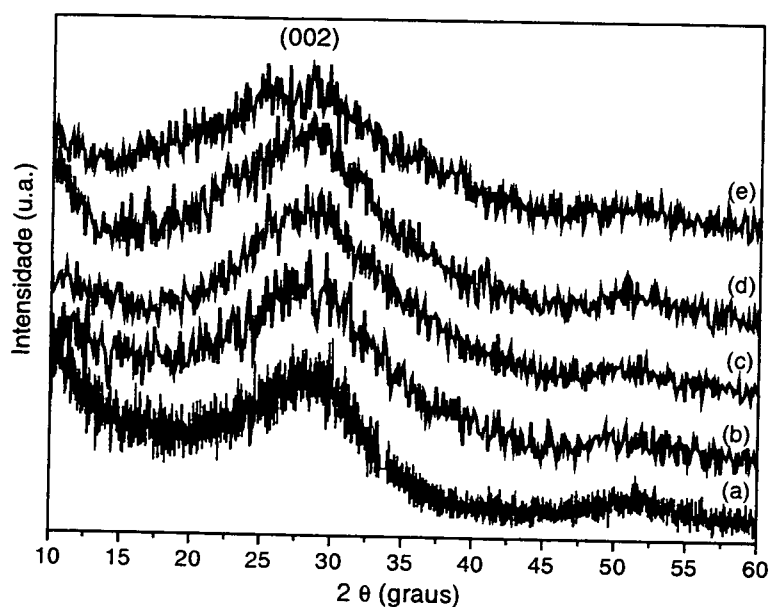


Figura 53- Difrátogramas das amostras de carbono *template* do grupo I: (a) C-1; (b) C-2; (c) C-3; (d) C-4; (e) C-5.

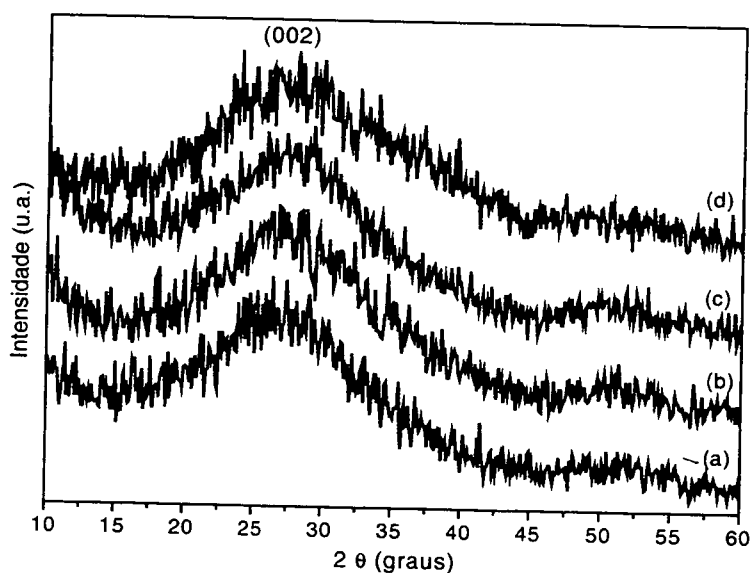


Figura 54- Difrátogramas das amostras de carbono *template* do grupo II: (a) C-6, (b) C-7, (c) C-8; (d) C-9.

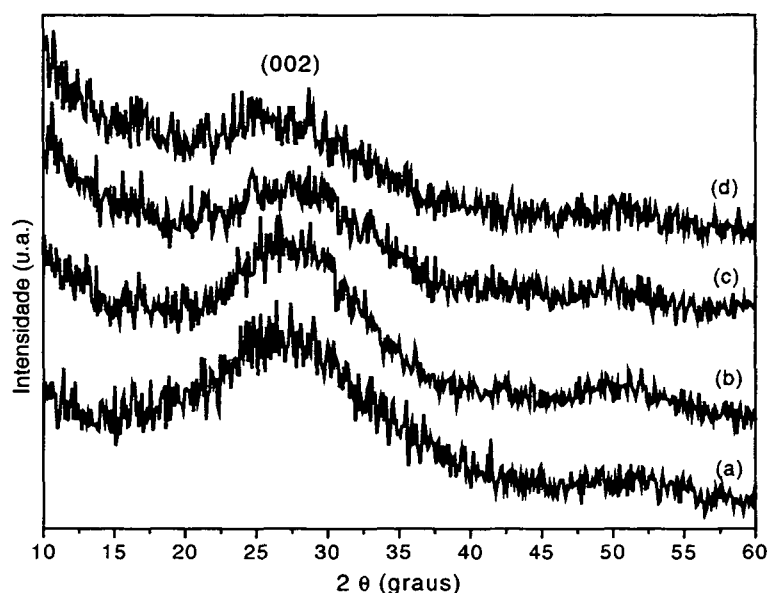


Figura 55- Difratomogramas das amostras de carbono *template* do grupo III: (a) C-6; (b) C-6A; (c) C-6B; (d) C-6C.

Os dados apresentados na Tabela VII podem ser interpretados da seguinte maneira:

i) todos os valores de d_{002} são maiores que o grafite, confirmando a formação de carbono desordenado;

ii) os valores de d_{002} para as amostras formadas com ácido oxálico (C-1 a C-4) são menores que os demais, indicando que estas amostras são as mais cristalinas. Estes dados coincidem exatamente com aqueles observados para os espectros Raman, conforme discussão anterior. De fato, os menores valores de d_{002} são para as amostras C-2 e C-3, que coincidem exatamente com os menores valores de I_D/I_G encontrados nos espectros Raman;

iii) as amostras do grupo II (C-6 a C-9) são as que apresentam menores flutuações nos valores de d_{002} e L_c , indicando, conforme também observado nos espectros Raman, que estas amostras são bastante similares entre si;

iv) os valores de L_c encontrados para todas as amostras são próximos, variando de aproximadamente 7 a 10 Å, estando dentro da faixa observada para carbono desordenado [159];

v) exceto para a amostra C-6C, todos os valores de d_{002} são inferiores ao observado para a amostra de carbono produzida pela pirólise do PFA livre, indicando que as amostras de carbono *template* são mais organizadas. Estes dados, novamente, coincidem com os obtidos por espectroscopia Raman;

vi) Os valores de d_{002} tendem a aumentar com o aumento da temperatura de pirólise, conforme esquematizado na Figura 56. Este resultado vai em direção contrária ao esperado (e ao comportamento observado por espectroscopia Raman), pois indica que o carbono *template* torna-se mais desordenado com o aumento da temperatura. Apesar de não esperado, este resultado não é totalmente incompreensível. Cuesta *et al.* estudaram a relação existente entre os valores de d_{002} obtidos por DRX e os valores de I_D/I_G obtidos por espectroscopia Raman para um grande conjunto de amostras de carbono, e concluíram que para materiais altamente desordenados a resposta obtida por espectroscopia Raman não vai na mesma direção que a obtida por DRX. A conclusão destes pesquisadores é que, apesar de que um aumento na desordem deve acarretar em um aumento de d_{002} e em I_D/I_G , a influência das diferentes causas de desordem em cada um destes fatores é radicalmente diferente, a ponto de existirem fatores que causam desordem no material e que influenciam diretamente a d_{002} mas não a relação I_D/I_G , e vice versa. Desta maneira, para estes materiais mais desordenados, as informações obtidas por DRX e Raman devem ser consideradas complementares, e não equivalentes [159].

Tabela VII- Dados obtidos a partir dos difratogramas de raios-X das amostras de carbono *template* dos grupos I, II e III.

| <i>Amostras</i> | <i>2θ (graus)</i> | <i>Largura a meia altura (rad)</i> | <i>d₀₀₂ (Å)</i> | <i>L_c (Å)</i> |
|-----------------|-------------------|----------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| C-1 | 27,26 | 0,155 | 3,800 | 10,67 |
| C-2 | 27,80 | 0,190 | 3,727 | 8,75 |
| C-3 | 27,91 | 0,195 | 3,713 | 8,50 |
| C-4 | 27,34 | 0,206 | 3,789 | 8,06 |
| C-5 | 26,95 | 0,232 | 3,842 | 7,14 |
| C-6 | 26,63 | 0,211 | 3,889 | 7,85 |
| C-7 | 27,02 | 0,209 | 3,833 | 7,92 |
| C-8 | 26,99 | 0,208 | 3,838 | 7,98 |
| C-9 | 27,61 | 0,246 | 3,752 | 6,75 |
| C-6A | 26,84 | 0,181 | 3,858 | 9,13 |
| C-6B | 26,54 | 0,201 | 3,902 | 8,25 |
| C-6C | 25,60 | 0,166 | 4,042 | 9,97 |

À luz desta constatação, pode-se concluir que os dados obtidos por DRX e Raman para todas as nossas amostras produzidas dão origem à mesma interpretação, exceto para as amostras produzidas com temperaturas maiores que 1000 °C. Neste caso, o grau de desordem atinge o patamar descrito anteriormente, e os comportamentos observados através das duas técnicas tornam-se divergentes.

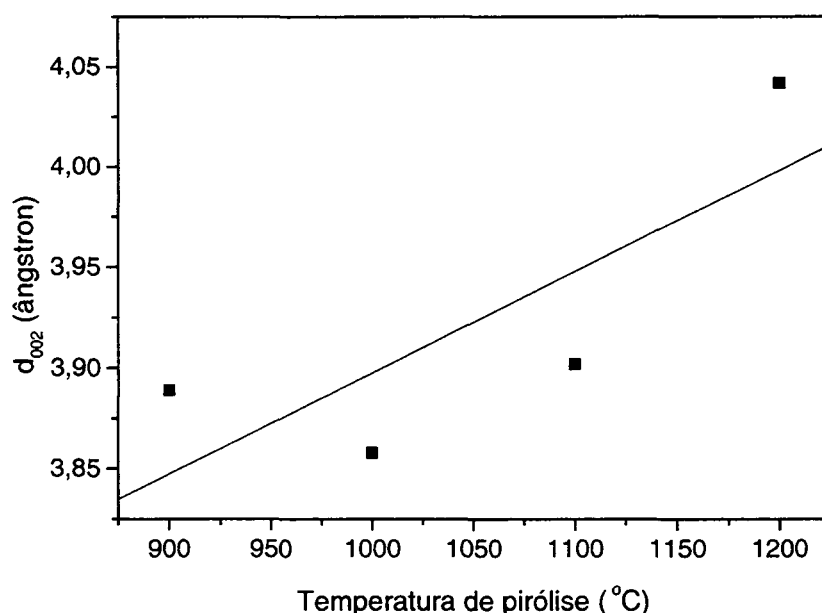


Figura 56- Valores de d_{002} em função do aumento da temperatura de pirólise das amostras do grupo III.

Para amostras de PFA livre, é conhecido na literatura que com o aumento da temperatura de pirólise o material torna-se mais cristalino [172]. Conforme o observado por DRX, este comportamento é inverso em nossas amostras de carbono *template*.

Outra técnica utilizada na caracterização do carbono extraído do PVG foi a de ressonância magnética nuclear (^{13}C -CP-MAS-RMN). O espectro da amostra C-3 encontra-se na Figura 57, sendo este muito similar ao observado para esta mesma amostra de carbono anteriormente à remoção da matriz vítrea (PVG/C-3, Figura 42). A banda em aproximadamente 126 ppm indica a presença de carbono com hibridização sp^2 na amostra [163].

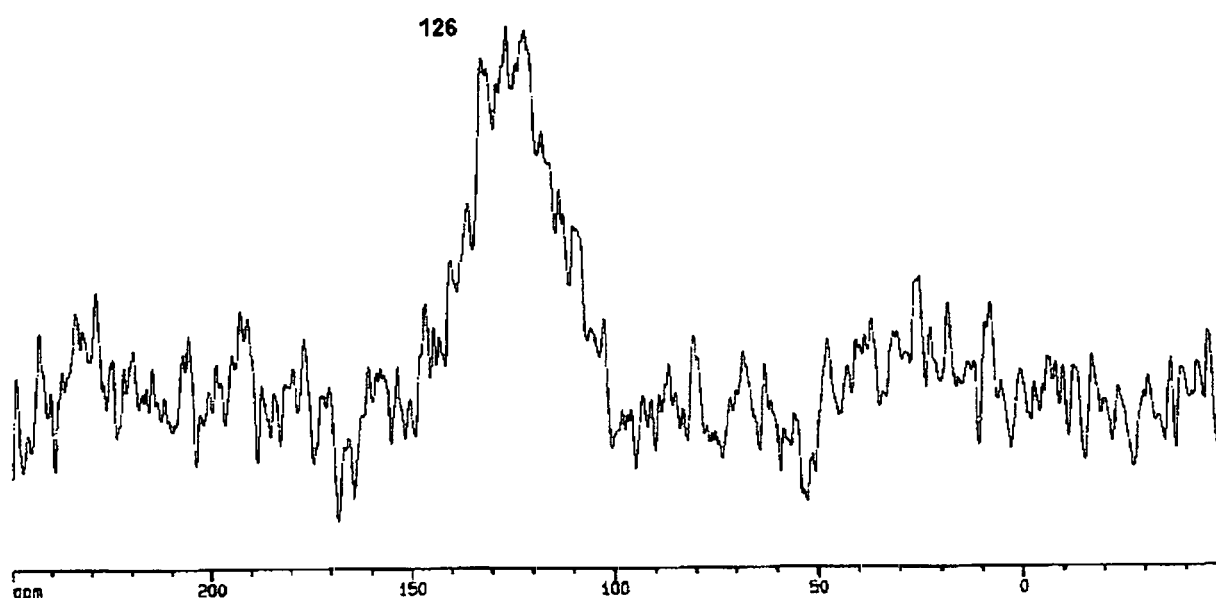


Figura 57- Espectro (^{13}C -CP-MAS-RMN) da amostra C-3.

As amostras de carbono *template* também foram caracterizadas através de MEV. Para cada região observada foi coletado um espectro EDS, sendo todos similares ao mostrado representativamente na Figura 58. Os espectros EDS confirmam que as amostras de carbono *template* são compostas somente por carbono, não restando traços da matriz vítrea.

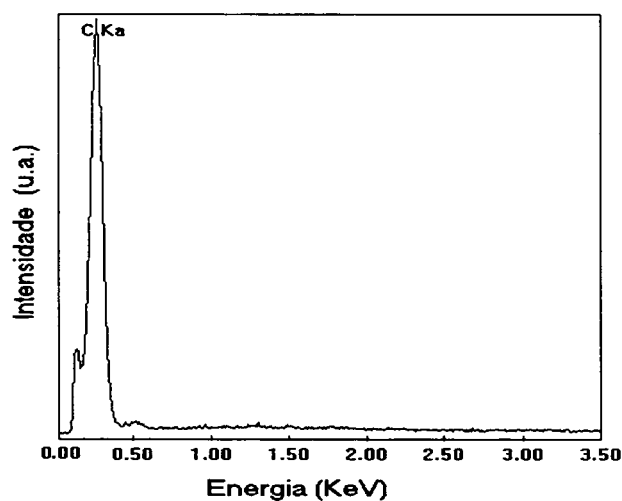


Figura 58- Espectro EDS da amostra C-8.

As fotomicrografias presentes nas Figuras 59 a 65 indicam que as amostras de carbono *template* apresentam uma morfologia totalmente diferente da amostra de carbono obtida pela pirólise do PFA livre. Esta diferença de morfologia é notada, também, entre amostras de carbono *template* dos diferentes grupos, o que indica que a diferença no método de preparo dos nanocompósitos precursores influencia diretamente na característica do carbono *template* obtido. A variação da temperatura de pirólise é um outro fator que produz amostras de carbono *template* com morfologias diferentes.

Dentre as amostras do grupo I, podemos notar diferentes morfologias decorrentes de diferentes roteiros experimentais. A amostra C-1 apresenta-se na forma de uma mistura de pequenas partículas e grandes placas de carbono (Figura 59). As amostras C-2 e C-3, as mais cristalinas obtidas, têm morfologias muito similares entre si (Figuras 60 e 61), na forma de blocos altamente rugosos. A amostra C-4 apresenta-se na forma de blocos (Figura 62), e a amostra C-5 na forma de grandes aglomerados (Figura 63).

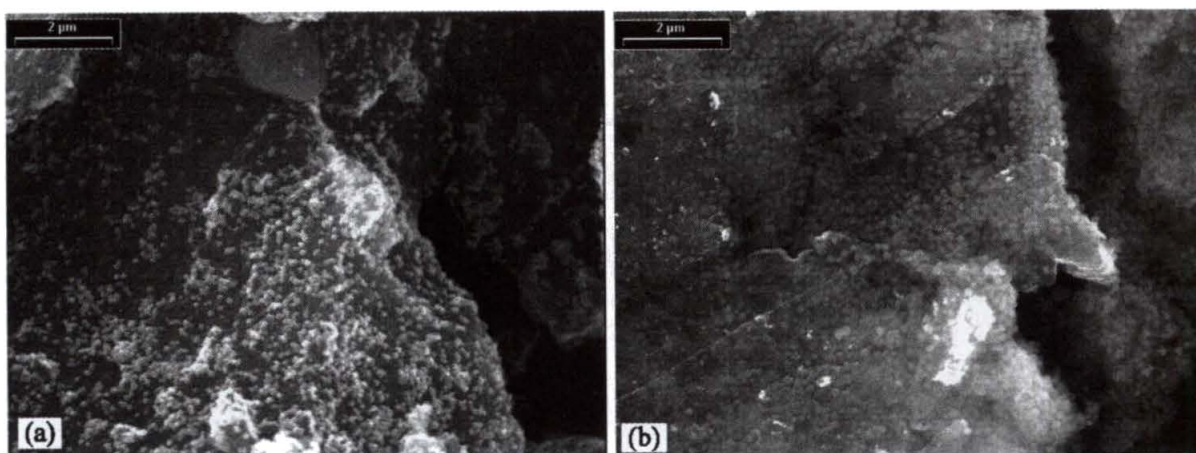


Figura 59– Fotomicrografias da amostra C-1, mostrando a presença de pequenas partículas distribuídas sobre grandes placas de carbono.

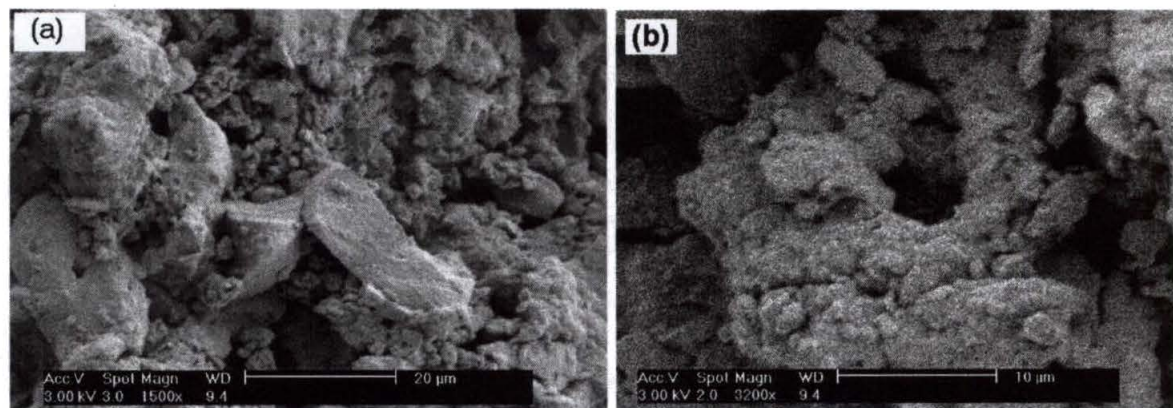


Figura 60– Fotomicrografias da amostra C-2, com diferentes magnificações.

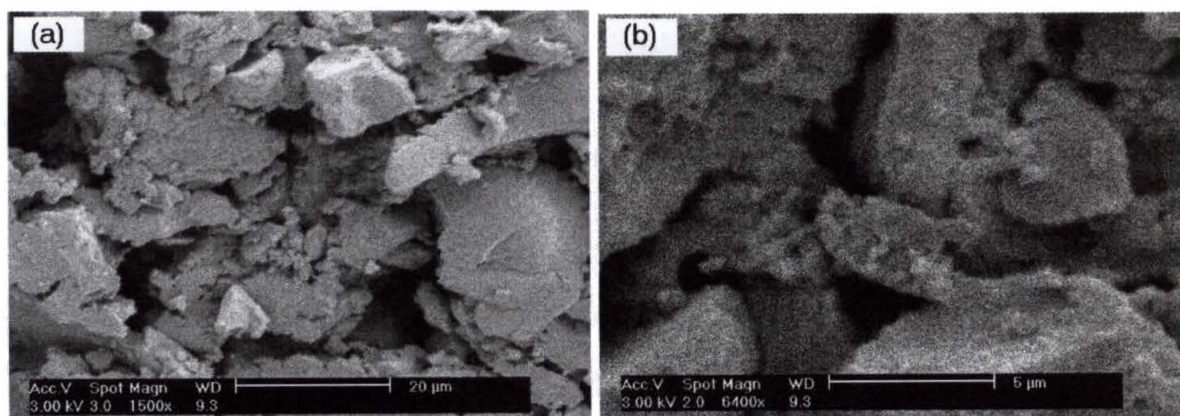


Figura 61– Fotomicrografias da amostra C-3 em diferentes magnificações.

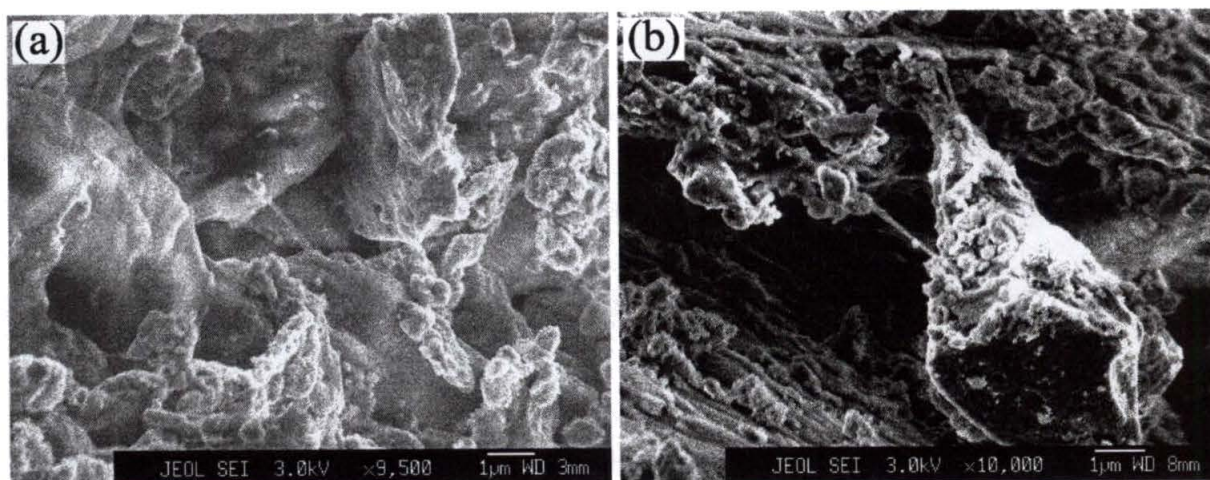


Figura 62– Fotomicrografias da amostra C-4 em diferentes magnificações.

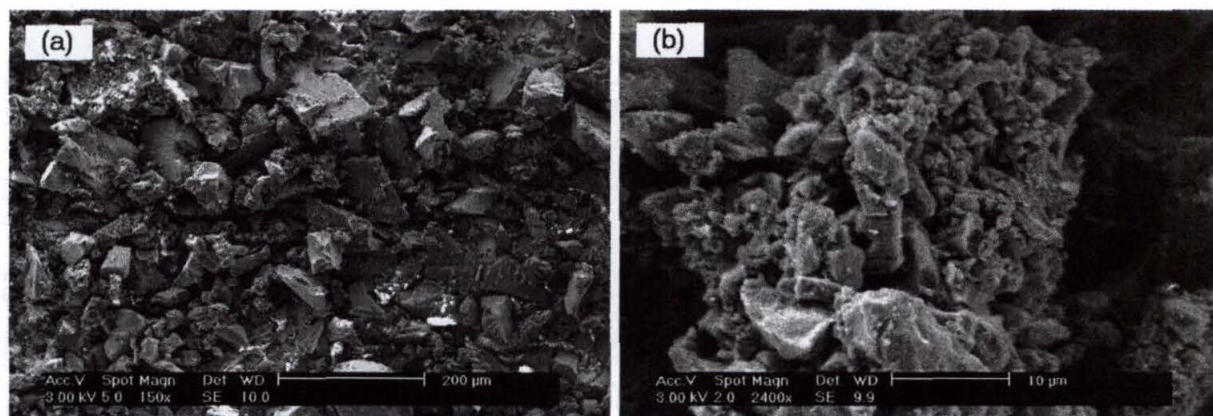


Figura 63– Fotomicrografias da amostra C-5 em diferentes magnificações.

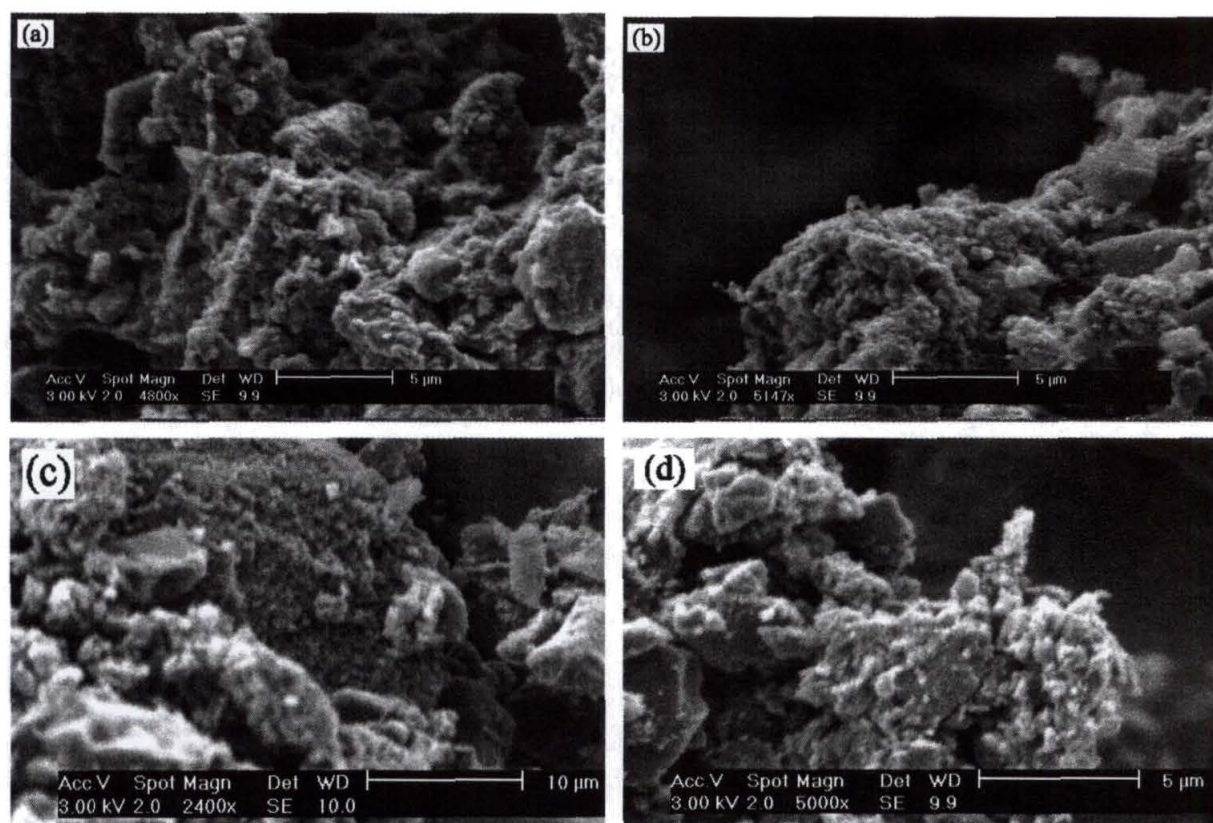


Figura 64– Fotomicrografias das amostras do grupo II: (a) C-6; (b) C-7; (c) C-8; (d)

C-9.

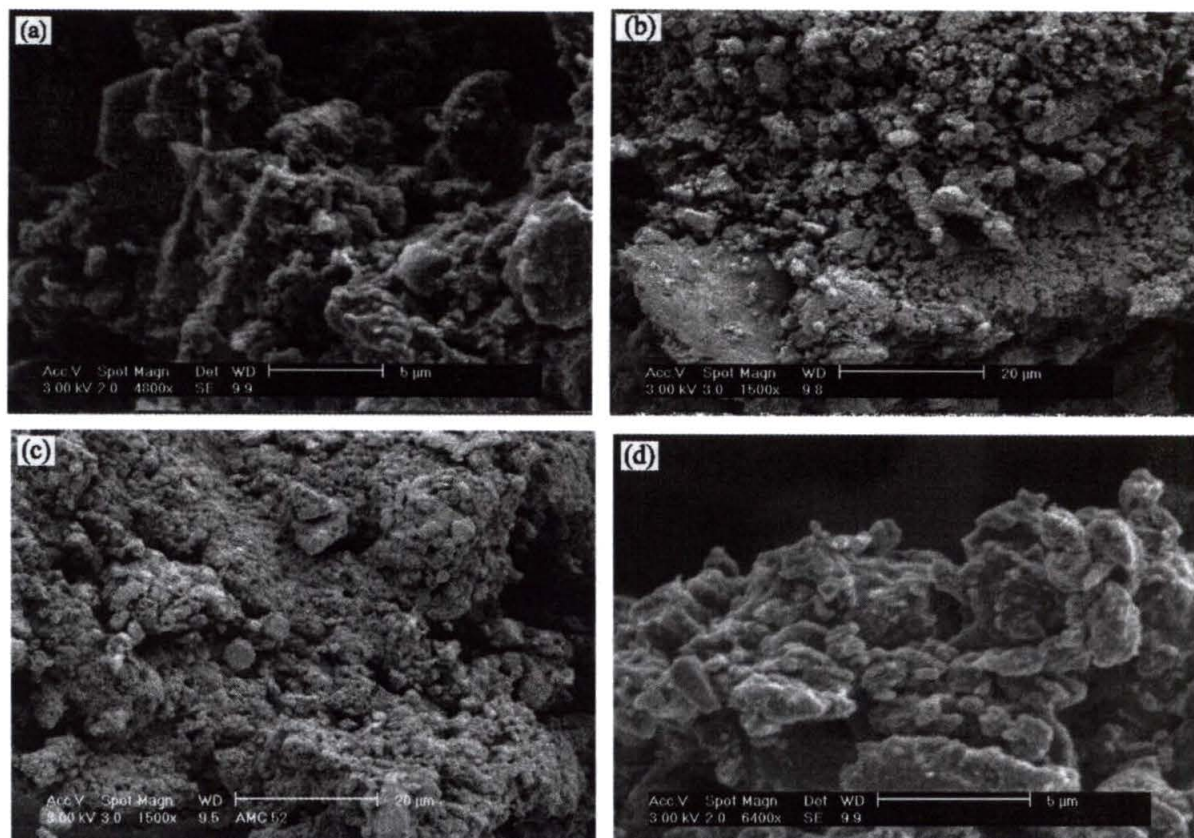


Figura 65– Fotomicrografias da amostra C-6 (a) e das amostras do grupo III: (b) C-6A; (c) C-6B; (d) C-6C.

As morfologias das amostras do grupo II (Figura 64) são muito similares entre si, o que corrobora os dados obtidos pelas demais técnicas de que a diferença no tempo de impregnação do FA, durante a etapa de preparo dos nanocompósitos, não influencia no carbono *template* obtido após a pirólise e tratamento com HF. É interessante notar, também, a similaridade da morfologia das amostras do grupo II (Figura 64) com a da amostra C-5 (Figura 63-b) que, assim como as amostras do grupo II, também foi preparada sem a presença do ácido oxálico.

Os efeitos da temperatura de pirólise na morfologia do carbono *template* podem ser visualizados na Figura 65, para as amostras do grupo III. Pode-se observar que a amostra C-6C, obtida pela pirólise a 1200 °C (Figura 65-d),

apresenta morfologia muito parecida com a amostra de carbono vítreo preparada pela pirólise do PFA livre (Figura 29). Mais uma vez esta observação é condizente com os resultados experimentais, uma vez que de acordo com o previamente discutido, esta amostra é aquela que apresenta o maior grau de desordem de todas as amostras de carbono *template* obtidas neste trabalho.

Os resultados apresentados e discutidos nesta seção possibilitaram a identificação do polímero formado nos nanocompósitos PVG/PFA, a compreensão das interações existentes entre o polímero e a matriz vítrea e as características dos diferentes carbonos *template* obtidos a partir de vários nanocompósitos PVG/PFA. Todos os resultados foram analisados e comparados com a resina de PFA preparada convencionalmente e com o carbono vítreo resultante da pirólise desta resina. A seguir serão discutidos os resultados preliminares da obtenção e pirólise de nanocompósitos PVG/PFA na presença de catalisadores metálicos.

4.3- CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PREPARADAS NA PRESENÇA DE CATALISADOR METÁLICO

4.3.1- CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/Fe/PFA

Os nanocompósitos preparados na presença de catalisadores metálicos apresentaram as mesmas características físicas observadas para as amostras anteriores (item 4.2.1), com as placas de PVG mostrando uma coloração marrom escura, característica da formação do PFA.

Os espectros IV de todas as amostras PVG/Fe/PFA obtidas, tanto em modo transmitância como em modo reflectância difusa, apresentam as mesmas bandas características observadas nos espectros das amostras preparadas na ausência de catalisador metálico. Nos espectros IV mostrados na Figura 66, verifica-se o aparecimento das bandas em 1715 e 2930 cm^{-1} , atribuídas à formação do PFA.

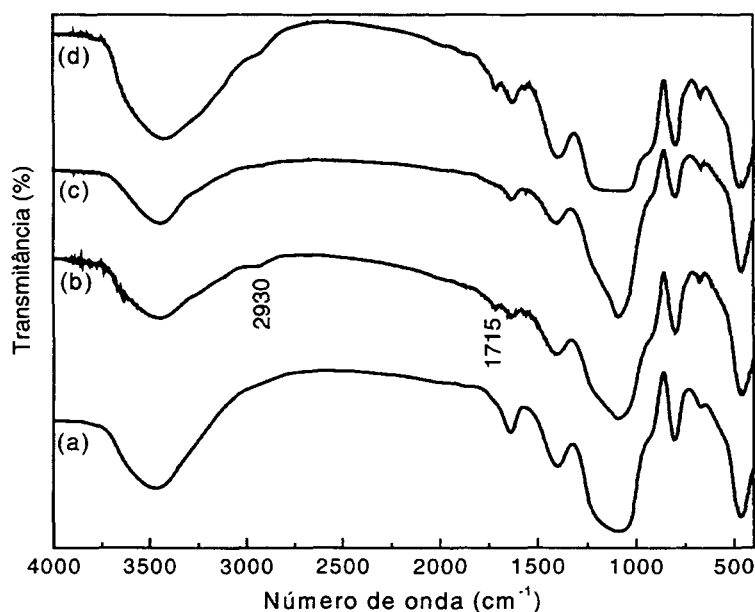


Figura 66- Espectros IV das amostras PVG/Fe/PFA: (a) PVG; (b) PVG/Fe/PFA-1; (c) PVG/Fe/PFA-2; (d) PVG/Fe/PFA-3.

Nos espectros RD-IV (Figura 67) também verifica-se as bandas características do PFA, em 1715 e 2930 cm^{-1} , e o desaparecimento da banda em 3745 cm^{-1} , indicando uma interação entre o PVG e o polímero formado no interior de seus poros (conforme discussão no item 4.2.1).

As características observadas nos espectros IV e RD-IV dos nanocompósitos PVG/Fe/PFA indicam que a presença de Fe ou ferroceno durante a síntese do PFA no interior do PVG não influencia a etapa de formação do polímero.

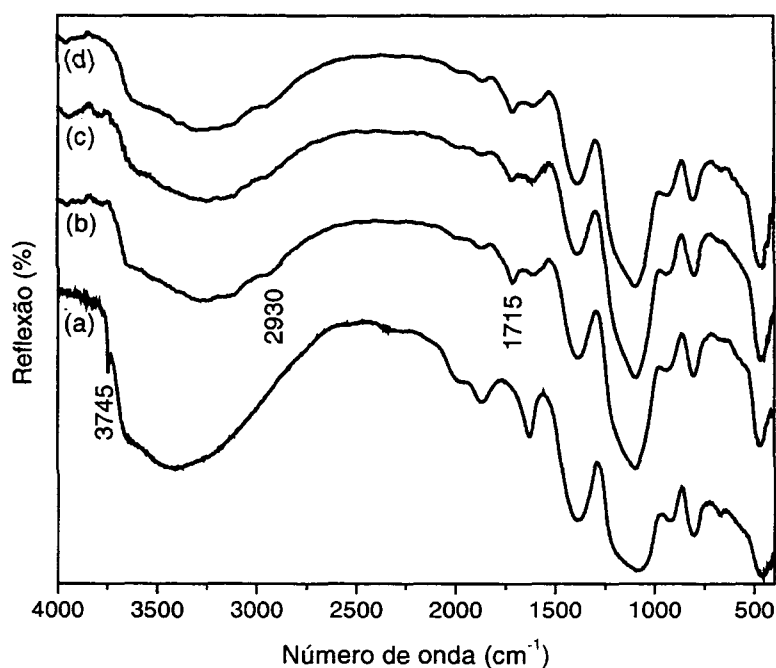


Figura 67- Espectros RD-IV das amostras PVG/Fe/PFA: (a) PVG; (b) PVG/Fe/PFA-1; (c) PVG/Fe/PFA-2; (d) PVG/Fe/PFA-3.

4.3.2- CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO EXTRAÍDO DOS NANOCOMPÓSITOS PVG/Fe/C

As amostras dos nanocompósitos PVG/Fe/C, preparados pela pirólise dos nanocompósitos PVG/Fe/PFA, apresentaram uma coloração preta, semelhante à observada para os nanocompósitos PVG/C formados na ausência de catalisador metálico (item 4.2.2). Após o tratamento com HF, todas as amostras foram caracterizadas através das técnicas de espectroscopia Raman com laser de 632,8 nm. Os espectros obtidos para estas amostras, mostrados na Figura 68, apresentam um perfil similar ao observado para as amostras preparadas na ausência de

catalisador metálico (item 4.2.3). Estes espectros mostram a presença das bandas D e G, sendo que a banda D é mais larga e intensa do que a banda G.

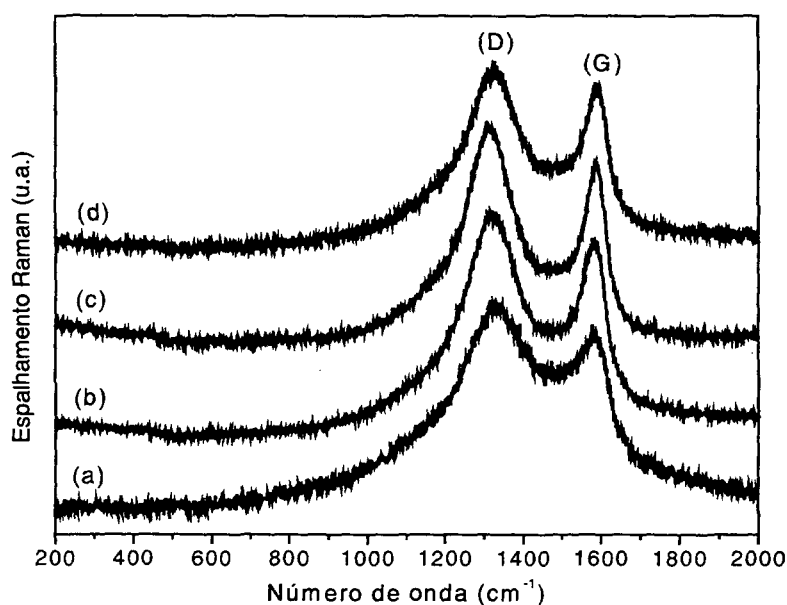


Figura 68– Espectros Raman (632,8 nm) das amostras de carbono *template* obtidas na presença de catalisador metálico: (a) C/Fe-1; (b) C/Fe-2; (c) C/Fe-2A; (d)C/Fe-3.

Os espectros da Figura 68 foram tratados segundo o mesmo método de deconvolução descrito anteriormente (ver exemplo na Figura 50). Os dados obtidos pela aplicação desta metodologia são mostrados na Tabela VIII.

Segundo a Tabela VIII, a amostra C/Fe-1 apresenta os maiores valores de largura das bandas D e G e também os maiores valores de I_D/I_G . Estas características apontam que a amostra C/Fe-1 é a amostra mais desordenada (ou menos cristalina) dentre todas as outras deste mesmo grupo. Observa-se, ainda, que a relação I_D/I_G aumenta com o aumento da temperatura de pirólise da amostra PVG/Fe/PFA de 900 °C (amostra C/Fe-2) para 1200 °C (amostra C/Fe-2A), indicando um aumento na desordem do carbono formado a temperaturas maiores.

Tabela VIII– Características das bandas D e G dos espectros Raman das amostras do grupo IV, mostrados na Figura 68.

| <i>Amostra</i> | <i>Posição da banda D (cm⁻¹)</i> | <i>Posição da banda G (cm⁻¹)</i> | <i>Largura da banda D (cm⁻¹)</i> | <i>Largura da banda G (cm⁻¹)</i> | <i>I_D / I_G</i> |
|----------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| C/Fe-1 | 1334 | 1577 | 289 | 108 | 4,10 |
| C/Fe-2 | 1322 | 1578 | 206 | 88 | 3,02 |
| C/Fe-2A | 1313 | 1583 | 180 | 71 | 3,29 |
| C/Fe-3 | 1323 | 1586 | 208 | 81 | 3,15 |

O mesmo conjunto de amostras também foi analisado através da técnica de DRX, Figura 69, e os parâmetros extraídos dos difratogramas encontram-se sumarizados na Tabela IX. Infelizmente não foi possível coletar o difratograma da amostra C/Fe-1. Os valores de d_{002} encontrados para as amostras C/Fe-2 e C/Fe-3 indicam que estes materiais são mais cristalinos que a maioria dos produtos obtidos na ausência de catalisador metálico, estando próximos dos valores das amostras C-2 e C-3, as mais cristalinas obtidas neste trabalho (Tabela VII, p. 96). A amostra C/Fe-2A, apresenta o maior valor de d_{002} , indicando que é a amostra menos cristalina do grupo, conforme já observado pela relação I_D/I_G obtida do espectro Raman. Novamente, neste caso, observa-se que o aumento da temperatura de pirólise produz amostras de carbono mais desordenadas, exatamente como notado para as amostras preparadas na ausência de catalisador metálico. O difratograma da amostra C/Fe-2A apresenta, ainda, um pico cristalino em aproximadamente $2\theta = 52^\circ$, que pode ser atribuído à formação de ferro metálico. A amostra mais cristalina de todas, segundo a técnica de DRX foi a amostra C/Fe-3, com um valor de

$d_{002}=3,711 \text{ \AA}$. Esta amostra foi a única deste conjunto que foi preparada na presença de ácido oxálico, à temperatura ambiente, sendo similar, exceto pela presença de Fe metálico previamente incorporado na placa de PVG, à amostra C-3 (grupo I). Este resultado confirma que as melhores condições de preparo de nanocompósitos para a obtenção de amostras de carbono mais cristalinas são aquelas que utilizam ácido oxálico à temperatura ambiente para formar o PFA.

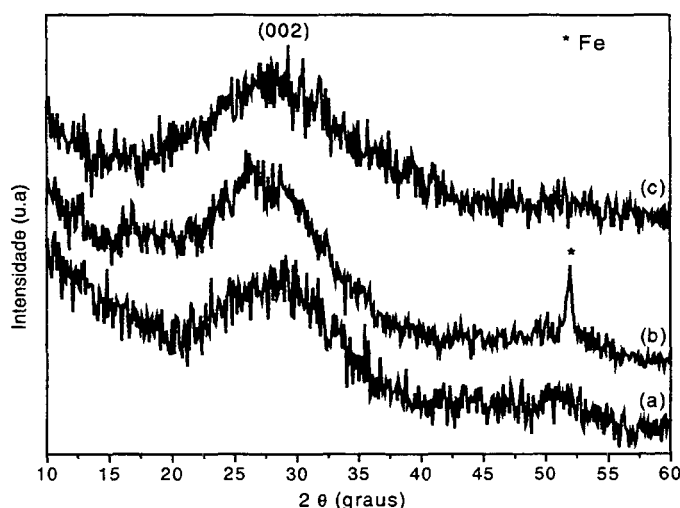


Figura 69- Difrátogramas das amostras de carbono *template* contendo catalisador metálico: (a) C/Fe-2; (b) C/Fe-2A e (c) C/Fe-3.

Tabela IX- Características dos difratogramas de raios-X das amostras do grupo IV, mostrados na Figura 69.

| Amostras | 2θ (graus) | Largura a meia altura (rad) | d_{002} (Å) | L_c (Å) |
|----------|-------------------|--------------------------------|---------------|-----------|
| C/Fe-1 | - | - | - | - |
| C/Fe-2 | 27,48 | 0,173 | 3,770 | 9,60 |
| C/Fe-2A | 26,55 | 0,190 | 3,900 | 8,70 |
| C/Fe-3 | 27,92 | 0,220 | 3,711 | 7,56 |

As Figuras 70 a 74 apresentam as fotomicrografias (MEV) das amostras de carbono *template* preparadas na presença de catalisadores metálicos. De um modo geral pode-se observar que a morfologia de todas as amostras é ligeiramente diferenciada das observadas para as amostras preparadas sem catalisador metálico. A diferença da temperatura de pirólise também se reflete na morfologia, como pode ser observado para as amostras C/Fe-2 (Figuras 71-a e b) e C/Fe-2A (Figuras 71-c e d). Entretanto, o resultado mais instigante foi observado nas fotomicrografias da amostra C/Fe-3, obtidas através de microscopia de emissão de campo (MEV-*Field Emission*), Figuras 72 a 74, onde observou-se a formação de alguns nanotubos de carbono. É conhecido que partículas de Fe atuam como catalisadores na formação de nanotubos de carbono. A presença de nanotubos na amostra C/Fe-3, embora em pequena quantidade, abre uma perspectiva fantástica, na busca de aprimoramentos experimentais que levem à síntese de NTC com alto rendimento.

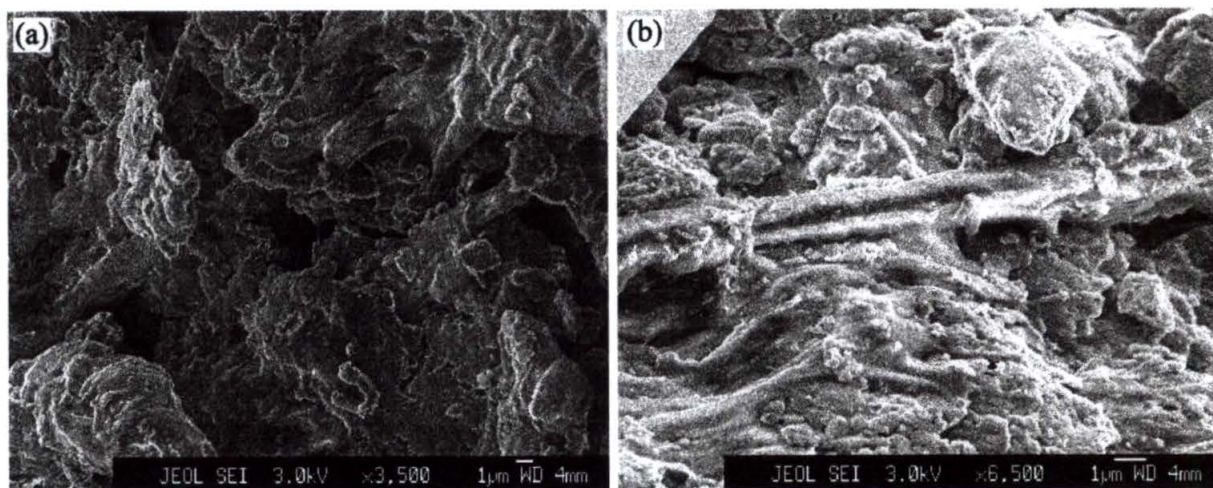


Figura 70— Fotomicrografias da amostra C/Fe-1: (a) aumento de 3500 vezes; (b) aumento de 6500 vezes.

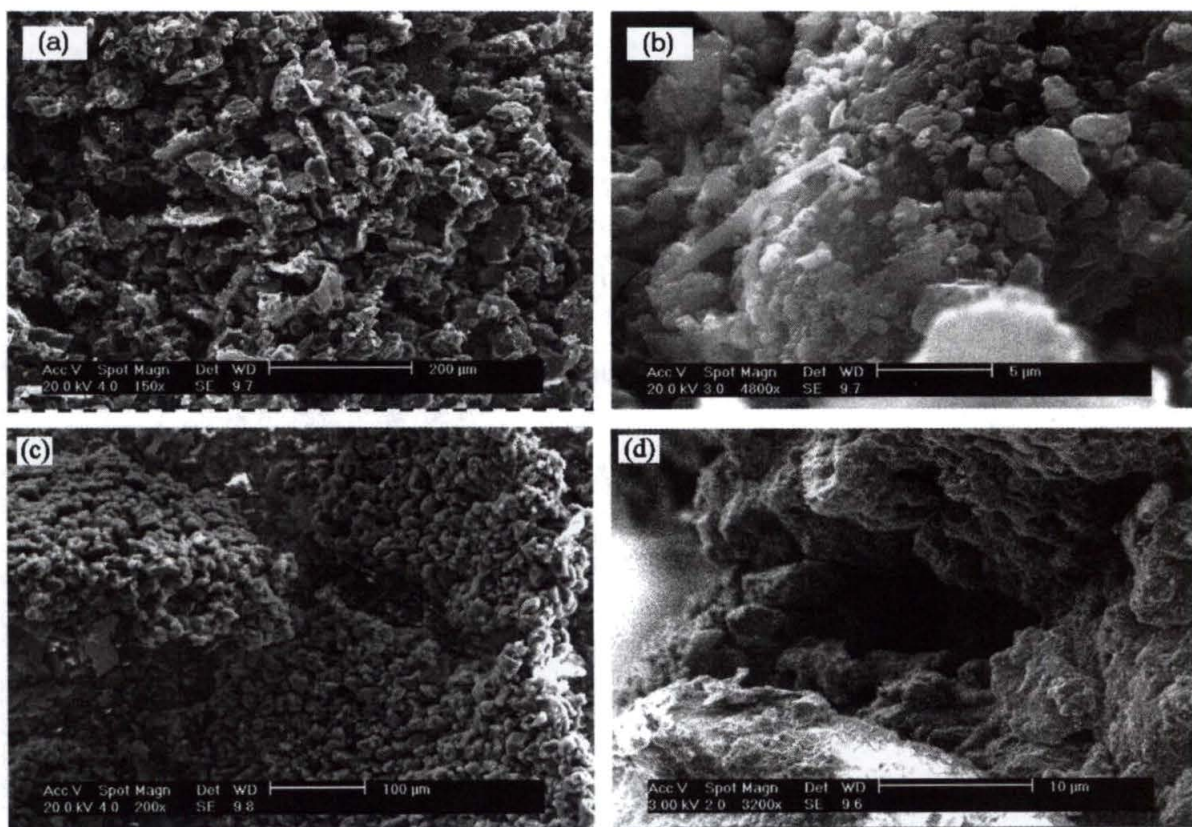


Figura 71– Fotomicrografias das amostras contendo catalisador metálico: (a) C/Fe-2, com aumento de 150 vezes; (b) C/Fe-2, com aumento de 4800 vezes; (c) C/Fe-2A, com aumento de 200 vezes; (d) C/Fe-2A, com aumento de 3200 vezes.

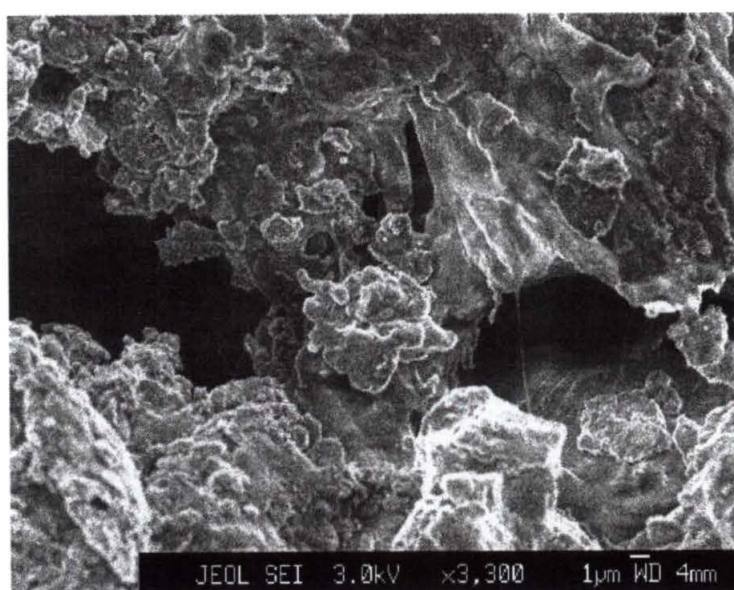


Figura 72- Fotomicrografia da amostras C/Fe-3: aumento de 3300 vezes.

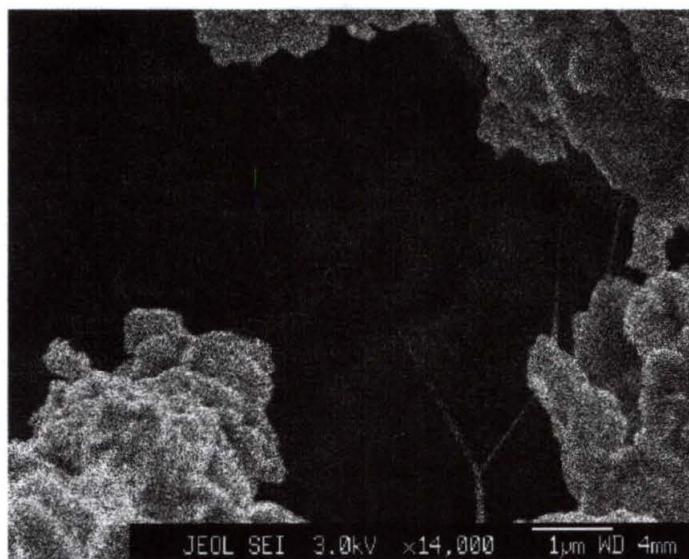


Figura 73– Fotomicrografia da amostra C/Fe-3, com aumento de 14000 vezes.

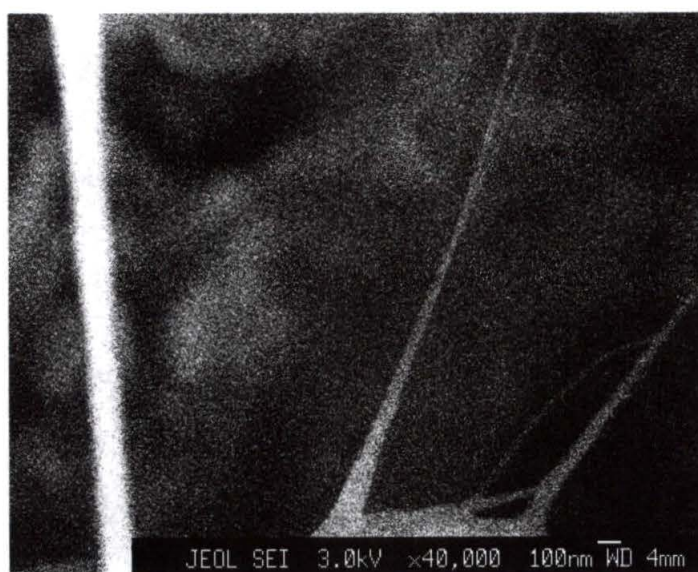


Figura 74– Fotomicrografia da amostra C/Fe-3, com aumento de 40000 vezes.

De uma maneira geral pode-se concluir que a presença de ferroceno não acarreta em grandes modificações no carbono *template* obtido. A presença de partículas de ferro metálico, entretanto, acarretou em uma amostra mais cristalina e possibilitou a formação de nanotubos de carbono em baixo rendimento, indicando potencialidades para o método na síntese deste material.

5- CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados e discutidos neste trabalho, pode-se destacar as seguintes conclusões:

i) confirmando os dados presentes na literatura, a pirólise da resina PFA reticulada, produzida e identificada neste trabalho como fração insolúvel, produz uma forma de carbono conhecida como carbono vítreo;

ii) é possível a obtenção de nanocompósitos entre o PFA e o PVG, a partir da polimerização *in situ* do monômero FA diretamente nos poros do PVG, através de diferentes metodologias. Nanocompósitos com as mesmas características e contendo catalisadores metálicos (Fe e ferroceno) também puderam ser preparados;

iii) os grupamentos silanóis presentes na superfície dos poros do PVG são suficientemente ácidos para promover a polimerização do FA sem a necessidade de um catalisador ácido;

iv) o PFA formado nos nanocompósitos é muito similar àquele formado pela fração insolúvel do PFA livre (resina PFA), apresenta ramificações em sua cadeia e interage fortemente com a matriz inorgânica, através do grupamentos Si-OH presentes na superfície do PVG. A presença de grupamentos dicetona na cadeia do polímero também foi detectada;

v) a pirólise dos nanocompósitos PVG/PFA produz nanocompósitos PVG/C com uma estrutura de carbono dispersa através da estrutura porosa do PVG;

vi) o tratamento dos nanocompósitos PVG/C com HF leva à solubilização da fração vítrea e a recuperação do carbono *template* como fração insolúvel. O carbono *template* obtido apresenta características diferenciadas do carbono vítreo formado

através da pirólise do PFA livre, apresentando um maior grau de organização e uma morfologia mais porosa;

vii) os diferentes métodos de preparação dos nanocompósitos PVG/PFA têm influência direta nas características do carbono *template* obtido. Neste sentido, amostras de carbono *template* mais cristalinas são obtidas quando a síntese dos nanocompósitos PVG/PFA é realizada à temperatura ambiente e na presença de ácido oxálico como catalisador;

viii) as amostras dos nanocompósitos PVG/PFA e do carbono *template* no grupo II são muito similares entre si, indicando que o tempo de imersão do PVG no FA, anteriormente à etapa de aquecimento, não tem influência nas características do material final obtido, apesar de influenciar na quantidade de polímero formada;

ix) diferentemente do esperado, e do observado na literatura para o polímero livre, o aumento da temperatura de pirólise dos nanocompósitos PVG/PFA produz amostras de carbono *template* mais desorganizadas (menos cristalinas). Este efeito pode estar relacionado com as restrições geométricas impostas pelos poros do PVG durante a pirólise do PFA;

x) a presença de ferroceno como catalisador metálico nos nanocompósitos PVG/PFA acarreta em pouca alteração no carbono *template* obtido. A presença de ferro metálico, entretanto, produz amostras mais cristalinas e contendo nanotubos de carbono em baixa quantidade.

6- TRABALHOS FUTUROS

Como propostas de continuidade do trabalho desenvolvido nesta dissertação, destacamos os seguintes itens:

i) caracterização total das diferentes amostras obtidas, através da técnica de ressonância magnética nuclear (^{13}C -CP-MAS-RMN e ^{29}Si -CP-MAS-RMN);

ii) caracterização das amostras de carbono *template* dos grupos I, III e IV por espectroscopia Raman com laser (514,5 nm);

iii) realização de medidas de EPR de todas as amostras de carbono *template* obtidas;

iv) preparação de nanocompósitos de PVG com outros polímero, com PVA ou PAN, e comparação do carbono *template* formado após a pirólise com aqueles obtidos neste trabalho;

iv) otimização da síntese de nanocompósitos contendo partículas de Fe visando a síntese de nanotubos de carbono em altos rendimentos;

v) realização de testes eletroquímicos em eletrodos preparados com as amostras de carbono *template* produzidas;

vi) caracterização das amostras obtidas por porosimetria e área superficial;

vii) realização de tratamentos térmicos do carbono *template* à temperaturas superiores a 2500 °C, visando testar a “grafitizabilidade” das amostras obtidas;

viii) utilização de novas matrizes hospedeiras utilizadas nos trabalhos do LabQAM, como por exemplo o α -hidrogenofosfato de estanho IV (α -SnP), para a obtenção de novas amostras de carbono *template* utilizando o PFA como precursor.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C.. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. San Diego: Academic Press, 1995.
2. RUSSEL, J. B.; **General Chemistry**. New York: Academic Press, 1980. p.596-599.
3. BUNDY, F. P.. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus. **Journal of Chemical Physics**, v. 38, n.3, p. 631-643, 1963.
4. MOORE, A. W.; UBBELOHDE, A. R.; YOUNG, D. A.. An induction furnace for operations up to 3400 degrees C using well oriented graphite. **British Journal Of Applied Physics**, v. 13, n. 8, p. 393-&, 1962.
5. WHITTAKER, A. G.; KINTNER, P. I.. Carbon - Observations of new allotropic form. **Science**, v. 165, n. 3893, p. 589-&, 1969.
6. KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E.. C-60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
7. KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R.. Solid C-60: a new form of carbon. **Nature**, v. 347, n. 6291, p. 354-358, 1990..
8. UGARTE, D.. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 707-709, 1992.
9. IJIMA, S.. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
10. DRESSELHAUS, M. S.. Future Directions in Carbon Science. **Annual Review of Materials Science**, v. 27, p. 1-34, 1997.

11. BUNDY, P. P.; BASSETT, W. A.; WEATHERS M. S.; HEMLEY, R. J.; MAO, H. K.; GONCHAROV, A. F.. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. **Carbon**, v. 34, n. 2, p. 141-153, 1996.
12. KASATOCH, V. I.; KORSHAK, V. V; KUDRYAVT, Y. P.; SLADKOV, A. M.; STERENBE, I. E.. Crystalline-structure of carbine. **Carbon**, v. 11, n. 1, p. 70-72, 1973.
13. TANUMA, S. I.; PALNICHENKO, A.. Synthesis of low-density carbon crystal carbolite by quenching of carbon gas. **Journal Of Materials Research**, v. 10, n. 5, p. 1120-1125, 1995.
14. STEINBECK, J.; BRAUNSTEIN, G.; DRESSELHAUS, M. S.; VENKATESAN, T.; JACOBSON, D. C.. A model for pulsed laser melting of graphite. **Journal Of Applied Physics**, v. 58, n. 11, p. 4374-4382, 1985.
15. KOTZ , J. C.; TREICHEL JR, P.. **Chemistry & Chemical Reactivity**, Third Edition. Orlando: Saunders College Publishing, 1996. p. 462-465.
16. DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.. Intercalation compounds of graphite. **Advances In Physics**, v. 30, n. 2, p. 139-326, 1981.
17. UBBELOHDE, A. R.; YOUNG, D. A.; MOORE, A. W.. Behaviour of well-oriented graphite at very high temperatures. **Nature**, v. 193, n. 4815), p. 571-&, 1962.
18. DEVRIES, R. C.. Synthesis of diamond under metastable conditions. **Annual Review Of Materials Science**, v. 17, p. 161-187, 1987.
19. ANGUS, J. C.; HAYMAN, C. C.. Low-pressure, metastable growth of diamond and diamondlike phases. **Science**, v. 241, n. 4868, p. 913-921, 1988.

-
20. KURIHARA, K.; SASAKI, K.; KAWARADA, M.. Diamond-film synthesis using DC plasma-jet CVD. **Fujitsu Scientific & Technical Journal**, v. 25, n. 1, p.44-51, 1989.
21. ITO, H.; MATSUKAWA, T.; SHOW, Y.; IWASE, M.; IZUMI, T.. Electron emission from CVD diamond films - Dependence on Si substrate pretreatment and film thickness. **New Diamond And Frontier Carbon Technology**, v. 10, n. 1, p. 51-51, 2000.
22. ANGUS, J. C.. Empirical categorization and naming of diamond-like carbon-films. **Thin Solid Films**, v. 142, n. 1, p. 145-151, 1986.
23. ANG, Y. X.; CHEN, H.; HOFFMAN, R. W.; ANGUS, J. C.. Structural-analysis of hydrogenated diamond-like carbon-films from electron-energy loss spectroscopy. **Journal Of Materials Research**, v. 5, n. 11, p. 2378-2386, 1990.
24. <http://www.mpi-stuttgart.mpg.de/andersen/fullerene/fuller.html#top>
25. IJIMA, S.. The 60-carbon cluster has been revealed. **Journal Of Physical Chemistry**, v. 91, n. 13, p. 3466-3467, 1987.
26. ZHANG, Q. L.; OBRIEN, S. C.; HEATH, J. R.; LIU, Y.; CURL, R. F.; KROTO, H. W.; SMALLEY, R. E.. Reactivity of large carbon clusters - spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot. **Journal Of Physical Chemistry**, v. 90, n. 4, p. 525-528, 1986.
27. KROTO, H.. Space, Stars, C-60, and soot. **Science**, v. 242, n. 4882, p. 1139-1145, 1988.
28. UGARTE, D.. Onion-like graphitic particles. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 989-993, 1995.

-
29. SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.. Electronic-structure of graphene tubules based on C-60. **Physical Review B-Condensed Matter**, v. 46, n. 3, p. 1804-1811, 1992.
30. Fisher, J. E.. Storing energy in carbon nanotubes. **Chemical Innovation**, v. outubro, p. 21-226, 2000.
31. HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A.. New one-dimensional conductors : graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579-1581, 1992.
32. IJIMA, S.; ICHIHASHI, T.. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603-605, 1993.
33. AVOURIS, P.; HERTEL, T.; MARTEL, R.; SCHMIDT, T.; SHEA, H. R.; WALKUP, R. E.. Carbon nanotubes: nanomechanics, manipulation, and electronic devices. **Applied Surface Science**, v. 141, n. 3-4, p. 201-209, 1999.
34. TREACY M. M. J.; EBBESEN T. W.; GIBSON J. M.. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 381, n. 6584, p. 678-680, 1996.
35. EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M.. Large-scale synthesis of carbon nanotubes, **Nature**, v. 358, n. 6383, p. 220-222, 1992.
36. EBBESEN, T. W.; HIURA, H.; FUJITA, J.; OCHIAI, Y.; MATSUI, S.; TANIGAKI, K.. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 209, n. 1-2, p. 83-90, 1993.
37. MAITI, A.; BRABEC, C. J.; ROLAND, C.; BERNHOLC, J.. Theory of carbon nanotube growth. **Physical Review B-Condensed Matter**, v. 52, n. 20, p. 14850-14858, 1995.

-
38. RODRIGUEZ, N. M.. A review of catalytically grown carbon nanofibers. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 12, p. 3233-3250, 1993.
39. ENDO, M.; TAKEUCHI, K.; IGARASHI, S.; KOBORI, K.; SHIRAISHI, M.; KROTO, H. W.. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTS), **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, n. 12, p. 1841-1848, 1993.
40. HERNADI, K.; FONSECA, A.; NAGY, J. B.; BERNAERTS, D.; LUCAS, A. A.. Fe-catalyzed carbon nanotube formation, **Carbon**, v. 34, n. 10, p. 1249-1257, 1996.
41. KYOTANI, T., TSAI, L-F.; TOMITA, A.. Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film. **Chemistry Of Materials**, v. 8, n. 8, p. 2109-2113, 1996.
42. DAI, J. Y.; LAUERHAAS, J. M.; SETLUR, A. A.; CHANG, R. P. H.. Synthesis of carbon-encapsulated nanowires using polycyclic aromatic hydrocarbon precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 258, n. 5-6, p. 547-553, 1996.
43. LI, W. Z.; XIE, S. S.; QIAN, L. X.; CHANG, B. H.; ZOU, B. S.; ZHOU, W. Y.; ZHAO, R. A.; WANG, G.. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. **Science**, v. 274, n. 5293, p. 1701-1703, 1996.
44. BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; DEVRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R.. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605-607, 1993.
45. AJAYAN, P. M.; LAMBERT, J. M.; BERNIER, P.; BARBEDETTE, L.; COLLIEX, C.; PLANEIX, J. M.. Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis. **Chemical Physics Letters**, v. 215, n. 5, p. 509-517, 1993.

-
46. SERAPHIN, S.. Single-walled tubes and encapsulation of nanocrystals into carbon clusters. **Journal Of The Electrochemical Society**. v. 142, n. 1, p. 290-297, 1995.
47. SERAPHIN, S.; ZHOU, D.. Single-walled carbon nanotubes produced at high-yield by mixed catalysts. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 16, p. 2087-2089, 1994.
48. MASER, W K.; BERNIER, P.; LAMBERT, J. M.; STEPHAN, O.; AJAYAN, P. M.; COLLIEX, C.; BROTONS, V.; PLANEIX, J. M.; COQ, B.; MOLINIE, P.; LEFRANT, S.. Elaboration and characterization of various carbon nanostructures. **Synthetic Metals**, v. 81, n. 2-3, p. 243-250, 1996.
49. AJAYAN, P. M.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D.. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. **Science**, v. 265, n. 5176, p. 1212-1214, 1994.
50. DE HEER, W. A.; BACSA, W. S.; CHATELAIN, A; GERFIN, T; HUMPHREYBAKER, R; FORRO, L.; UGARTE, D.. Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties. **Science**, v. 268, n. 5212, p. 845-847, 1995.
51. CHAUVET, O.; FORRO, L., BACSA, W.; UGARTE, D.; DOUDIN, B.; DE HEER, W. A.. Magnetic anisotropies of aligned carbon nanotubes. **Physical Review B-Condensed Matter**. v. 52, n. 10, p. R6963-R6966, 1995.
52. CHAUVET, O.; BAUMGARTNER, G.; CARRARD, M.; BACSA, W.; UGARTE, D.; DE HEER, W. A.; FORRO, L.. ESR study of potassium-doped aligned carbon nanotubes. **Physical Review B-Condensed Matter**, v. 53, n. 21, p. 13996-13999, 1996.

-
53. DE HEER, W. A.; CHATELAIN, A.; UGARTE, D.. A carbon nanotube field-emission electron source. **Science**, v. 270, n. 5239, p. 1179-1180, 1995.
54. RUOFF, R. S.; LORENTS, D. C.; CHAN, B.; MALHOTRA, R.; SUBRAMONEY, S.. Single-crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles. **Science**, v. 259, n. 5093, p. 346-348, 1993.
55. UGARTE, D.. How to fill or empty a graphitic onion. **Chemical Physics Letters**, v. 209, n. 1-2, p. 99-103, 1993.
56. DAVIS, J. J.; GREEN, M. L. H.; HILL, A. O.; LEUNG, Y. C.; SADLER, P. J.; SLOAN, J.; XAVIER, A. V.; TSANG, S. C.. The immobilization of proteins in carbon nanotubes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 272, n. 1-2, p. 261-266, 1998.
57. AJAYAN, P. M.; IJIMA, S.. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. **Nature**, v. 361, n. 6410, p. 333-334, 1993.
58. UGARTE, D.; CHATELAIN, A.; DE HEER, W. A.. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes. **Science**, v. 274, n. 5294, p. 1897-1899, 1996.
59. SERAPHIN, S.; ZHOU, D.; JIAO, J.; WITHERS, J. C.; LOUTFY, R.; Yttrium carbide in nanotubes. **Nature**, v. 362, n. 6420, p. 503-503, 1993.
60. DUJARDIN, E.; EBBESEN, T. W.; HIURA, H.; TANIGAKI, K.. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. **Science**, v. 265, n. 5180, p. 1850-1852, 1994.
61. TSANG, S. C.; CHEN, Y. K.; HARRIS, P. J. F.; GREEN, M. L. H.. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. **Nature**, v. 372, n. 6502, p. 159-162, 1994.
62. GUERRET-PIÉCOURT, C.; LÉBOUAR, Y. L.; LOISEAU, A.; PASCARD, H.. Relation between metal electronic-structure and morphology of metal-

- compounds inside carbon nanotubes. **Nature**, v. 372, n. 6508, p. 761-765 , 1994.
63. AJAYAN, P. M.; STEPHAN, O.; REDLICH, P.; COLLIEX, C.. Carbon nanotubes as removable templates for metal-oxide nanocomposites and nanostructures. **Nature**, v. 375, n. 6532, p. 564-567, 1995.
64. PLANEIX, J. M.; COUSTEL, N.; COQ, B.; BROTONS, V.; KUMBHAR, P. S.; DUTARTRE, R.; GENESTE, P.; BERNIER, P.; AJAYAN, P. M.. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 116, n. 17, p. 7935-7936, 1994.
65. COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E.. Electric effects in nanotube growth. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 921-924, 1995.
66. MINTMIRE, J. W.; WHITE, C. T.. Electronic and structural properties of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 893-902, 1995.
67. ISSI, J-P; LANGER, L.; HEREMANS, J.; OLK, C. H.. Electronic properties of carbon nanotubes: Experimental results. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 941-948, 1995.
68. RUOFF, R. S. ; LORENTS, D. C.. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 925-930, 1995.
69. WANG, X. K.; LIN, X. W.; SONG, S. N.; DRAVID, V. P.; KETTERSON, J. B.; CHANG, R. P. H.. Properties of buckytubes and derivatives. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 949-958, 1995.
70. TSANG, S. C.; DAVIS, J. J.; GREEN, M. L. H.; ALLEN, H.; HILL, O.; LEUNG, Y. C.; SADLER, P. J.. Immobilization of small proteins in carbon nanotubes - high-resolution transmission electron-microscopy study and catalytic activity.

- Journal Of The Chemical Society - Chemical Communications**, v. 17, p. 1803-1804, 1995.
71. BRITTO, P. J.; SANTHANAM, K. S. V.; RUBIO, A.; ALONSO, J. A.; AJAYAN, P. M.. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes. **Advanced Materials**, v. 11, n. 2, p. 154-157, 1999.
72. DONNET, J. B.; EHRBURGER, P.. Carbon-fiber in polymer reinforcement. **Carbon**, v. 15, n. 3, p. 143-152, 1977.
73. EDMONDS, T. E.. Electroanalytical applications of carbon-fiber electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 175, p. 1-22, 1985.
74. DUFFY, J. V.. Pyrolysis of treated rayon fiber. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 15, n. 3, p 715-&, 1971.
75. JOHNSON, D. J.; CRAWFORD, D.; OATES, C.. Fine-structure of a range of PAN-based carbon fibers. **Carbon**, v. 10, n. 3, p. 330-330, 1972.
76. OHTANI, S.. Suitable pitch materials for mp carbon fibre. **Carbon**, v. 6, n. 2, p. 217-218, 1968.
77. LIEDTKE, V.; HUTTINGER, K. J.. Mesophase pitches as matrix precursor of carbon fiber reinforced carbon. 1.Mesophase pitch preparation and characterization. **Carbon**, v. 34, n. 9, p. 1057-1066, 1996.
78. BEINBORN, K. M.; MULLER, M.; HUTTINGER, K. J.. The significance of the fiber coating in the production of carbon-fiber-reinforced carbons from ht carbon-fibers. 1.Poly(dimethylsiloxane) and poly(methylphenylsiloxane) coatings. **Carbon**, v. 33, n. 8, p. 1029-1042, 1995.
79. PIQUERO, T.; VINCENT, H.; VINCENT, C.; BOUIX, J.. Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon-fibers. **Carbon**, v. 33, n. 4, p. 455-467, 1995.

-
80. ROOKE, M. A.; SHERWOOD, P. M. A.. X-ray photoelectron spectroscopic study of the effect of ion etching of silicon-carbide on a carbon-fiber. **Carbon**, v. 33, n. 4, p 375-380, 1995.
 81. ALEXANDER, M. R.; JONES, F. R.. Effect of electrolytic oxidation upon the surface-chemistry of type-a carbon-fibers. 2. Analysis of derivatized surface functionalities by XPS, and TOF SIMS. **Carbon**, v. 33, n. 5, p. 569-580, 1995.
 82. HUANG, Y.; YOUNG, R. J.. Effect of fiber microstructure upon the modulus of pan-and pitch-based carbon-fibers. **Carbon**, v. 33, n. 2, p. 97-107, 1995.
 83. MOCHIDA, I.; YOON, S. H.; TAKANO, N.; FORTIN, F.; KORAI, Y.; YOKOGAWA, K.. Microstructure of mesophase pitch-based carbon fiber and its control. **Carbon**, v. 34, n. 8, p. 941-956, 1996.
 84. GARDNER, S. D.; SINGAMSETTY, C. S. K.; BOOTH, G. L.; HE, G. R.; PITTMAN, C. U.. Surface characterization of carbon-fibers using angle-resolved XPS and ISS. **Carbon**, v. 33, n. 5, p. 587-595, 1995.
 85. FITZER, E.; SCHAEFER, W.; YAMADA, S.. The formation of glasslike carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin. **Carbon**, v. 7, n. 6, p. 643-648, 1969.
 86. FITZER, E.; SCHÄFER.. The effect of crosslinking on the formation of glasslike carbons from thermosetting resins. **Carbon**, v. 8, n. 3, p. 353-364, 1970.
 87. HONG, A.; MARIWALA, K; KANE, M. S.. FOLEY, H. C.. Adsorbate shape selectivity - separation of the HF/134A azeotrope over carbogenic molecular-sieve. **Industry and Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 3, p. 992-996, 1995.

-
88. RODRIGUEZ-REINOSO, F.; WALKER JR, L.. Reaction of glassy carbon with oxygen, **Carbon**, v. 13, v.1, p. 7-10, 1975.
89. DOMINGO-GARCIA, M.; LÓPEZ-GARZÓN, F. J.; PÉREZ-MENDOZA, M.. Modifications produced by O₂ plasma treatments on a mesoporous glassy carbon. **Carbon**, v. 38, v. 4, p. 555-563, 2000.
90. PÉREZ-MENDOZA, M.; DOMINGO-GARCÍA, M.; LÓPEZ-GARZÓN, F. J.. Modifications produced by O₂ e CO₂ plasma treatments on a glassy carbon: comparison with molecular gases. **Carbon**, v. 37, v. 9, p. 1463-1474, 1999.
91. SATO, K.; NOGUCHI, M.; DEMACHI, A.; OKI, N.; ENDO, M.. A mechanism of lithium storage in disordered carbons. **Science**, v. 264, n. 5158, p.556-558. 1994.
92. WANG, Z.; HUANG, X.; XUE, R.; CHEN, L.. A new possible mechanism of lithium insertion and extraction in low-temperature pyrolytic carbon electrode. **Carbon**, v. 37, n. 4, p. 685-692, 1999.
93. BÜRGER, A.; FITZER, E.; HEYM, M.; TERWIESH, B.. Polyimides as precursors for artificial carbon. **Carbon**, v. 13, n. 3, p. 149-157, 1975.
94. OHNISHI, T.; MURASE, I.; NOGUCHI, T.; HIROOKA, M.. Highly conductive graphite film prepared from pyrolysis of poly(p-phenylene vinylene). **Synthetic Metals**, v. 14, n. 3, p. 207-213, 1986.
95. SONOBE, N.; KYOTANI, T.; TOMITA, A.. Formation of graphite thin film from polyfurfuryl alcohol and polyvinyl acetate carbons prepared between the lamellae of montmorillonite. **Carbon**, v. 29, n. 1, p. 61-67, 1991.
96. VERMA, S. K.; WALKER JR, P. L.. Preparation of carbon molecular sieves by propylene pyrolysis over microporous carbons. **Carbon**, v. 30, n. 6, p. 829-836, 1992.

-
97. KRIVORUCHKO, O. P.; MAKSIMOVA, N. I.; ZAIKOVSKII, V. I.; SALANOV, A., N.. Study on multiwalled graphite nanotubes and filaments formation from carbonized products of polyvinyl alcohol via catalytic graphitization at 600-800 °C in nitrogen atmosphere. **Carbon**, v. 38, n. 7, p. 1075-1082, 2000.
98. REISWIG, R. D.; LEVINSON, L. S.; OROURKE, J. A.. Graphitization of polyfurfuryl alcohol. **Carbon**, v. 6, n. 1, p. 124, 1968.
99. MURAKAMI, M.; WATANABE, K.; YOSHIMURA, S.. High-quality pyrographite films. **Applied Physics Letters**, v. 48, n. 23, p. 1594-1596, 1986.
100. HISHIYAMA, Y.; YASUDA, S.; YOSHIDA, A.; INAGAKI, M.. Structure and properties of highly crystallized graphite films based on polyimide Kapton. **Journal Of Materials Science**, v. 23, n. 9, p. 3272-3277, 1988.
101. REZENDE, M. C.. **Produção de carbono vítreo em escala de laboratório, a partir de resinas furfurílica e fenólica –Volume I**. São Paulo, 1991. 256 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo.
102. SIEGFRIED, K. J.. Furans Polymers. Separata de: MARK, H. F.; GAYLORD, N. G.; BIKALES, N. M.. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: John Wiley, 1967. v. 7, p. 432-445.
103. MCKILLIP, W. J.; SHERMAN, E. Furans Derivatives. Separata de: KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: John Wiley, 1981, v. 11, p. 510-527.
104. GANDINI, A.; Furan Polymers. Separata de: MARK, H. F.; BIKALES, N. M..OVERBERG. C. G.; MENGES, G.. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: John Wiley, 1987. v. 7, p. 454-473.

-
105. CONLEY, R. T.; METIL, I.. An investigation of the structure of furfuryl alcohol polycondensates with infrared spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 7, p. 37-52, 1963.
106. MILKOVIC, J.; MYERS, G. E.; YOUNG, R. A.. Interpretation of curing mechanism of furfuryl alcohol resins.. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 13, p. 651-672 1979.
107. BARR, J. B.; WALLON, S. B.. The chemistry of furfuryl alcohol resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 15, p. 1079-1090, 1971.
108. WEWERKA, E. M.; LOUGHRAN, E. D.; WALTERS, K. L.. A study of the low molecular weight components of furfuryl alcohol polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 15, p. 1137-1151, 1971.
109. GONZÁLEZ, R.; MARTÍNEZ, R.; ORTÍZ, P.. Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid, 2a) The formation of difurfuryl ether. **Makromolecules Chemistry – Rapid Communications**, v. 13, n. 11, p. 517-523, 1992.
110. RATHI, A. K. A.; CHANDA, M.. Kinetics of resinification of furfuryl alcohol in aqueous solution. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 18, p. 1541-1548, 1974.
111. FAWCETT, A. H.; DADAMBA, W.. Characterization of furfuryl alcohol oligomers by 1-H and 13-C. **Makromolecules Chemistry**, v. 183, p. 2799-2809, 1982.
112. CHOURA, M.; BELGACEM, N. M.; GANDINI, A.. Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking. **Macromolecules**, v. 29, n. 11, p. 3839-3850, 1996.

113. MACIEL, G. E.; CHUANG, I-S.. ¹³-C NMR study of cured furfuryl alcohol resins using cross polarization and magic-angle spinning. **Macromolecules**, v. 15, p. 1218-1220, 1982.
114. CHUANG, I-S.; MACIEL, G. E.; MYERS, G. E.. ¹³-C NMR study of curing in furfuryl alcohol resins. **Macromolecules**, v. 17, p. 1087-1090, 1984.
115. SONOBE, N.; KYOTANI, T.; TOMITA, A.. Carbonization of polyfurfuryl alcohol and polyvinyl acetate between the lamellae of montmorillonite. **Carbon**, v. 28, n. 4, p. 483-488, 1990.
116. LAFYATIS, D. S.; TUNG, J.; FOLEY, H. C.. Poly(furfuryl alcohol)-derived carbon molecular-sieves - dependence of adsorptive properties on carbonization temperature, time, and poly(ethyleneglycol) additives. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 5, p. 865-873, 1991.
117. MANOCHA, L. M.. The effect of heat treatment temperature on the properties of polyfurfuryl alcohols based carbon-carbon composites. **Carbon**, v. 32, n. 2, p. 213-223, 1994.
118. KYOTANI, T.; YAMADA, H.; SONOBE, N.; TOMITA, A.. Heat treatment of polyfurfuryl alcohol prepared between taeniolite lamellae. **Carbon**, v. 32, n. 4, p. 627-635, 1994.
119. BANDOSZ, T. J.; PUTYERA, K.; JAGIELLO, J.; SCHWARZ, J. A.. Study of carbon-smectites and carbons obtained by in situ carbonization of polyfurfuryl alcohol. **Carbon**, v. 32, n. 4, p. 659-664, 1994.
120. KYOTANI, T.; MORIYAMA, H.; TOMITA, A.. High temperature treatment of polyfurfuryl alcohol/graphite oxide intercalation compound. **Carbon**, v. 35, n. 8, p. 1185-1203, 1997.

-
121. KYOTANI, T.; NAGAI, T.; INOUE, S.; TOMITA, A.. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels. **Chemistry Of Materials**, v. 9, n. 2, p. 609-615, 1997.
122. WANG, Z.; LU, Z.; HUANG, Y.; XUE, R.; HUANG, X.; CHEN, L.. Characterizations of crystalline structure and electrical properties of pyrolyzed polyfurfuryl alcohol. **Journal Of Applied Physics**, v. 82, n. 11, p. 5705-5710, 1997.
123. WANG, Z.; LU, Z.; HUANG, X.; XUE, R.; CHEN, L.. Chemical and crystalline structure characterizations of polyfurfuryl alcohol pyrolyzed at 600 °C. **Carbon**, v. 36, n. 1-2, p. 51-59, 1998.
124. OZAKI, J.; MITSUI, M.; NISHIYAMA Y.. Carbonization of ferrocene containing polymers and their electrochemical properties. **Carbon**, v. 36, n. 1-2, 131-135, 1998.
125. MARTIN, C. R.. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach. **Science**, v. 266, n. 5193, p. 1961-1966, 1994.
126. MASUDA, H.; FUKUDA, K.; Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. **Science**, v. 268, n. 5216, p. 1466-1468, 1995.
127. MARTIN, C. R.. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures. **Accounts Of Chemical Research**, v. 28, n. 2, p. 61-68, 1995.
128. GEHR, R. J.; BOYD, R. W.. Optical properties of nanostructured optical materials. **Chemistry Of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1807-1819, 1996.
129. WELLER, H.. Quantized semiconductor particles: a novel state for materials science. **Advanced Materials**, v. 5, n. 2, p. 88-95, 1993.

-
130. LUKEHART, C. M.; CARPENTER, J. P.; MILNE, S. B.; BURNAM, K. J..
Creating better nanocomposites. **Chemtech**, v. 23, n. 8, p. 29-34, 1993.
131. JUDEINSTEIN, P.; SANDEZ, C.. Hybrid organic-inorganic materials: a land of
multi-disciplinarity. **Journal Of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525,
1996.
132. MAIA, D. J.; ZARBIN, A. J. G.; ALVES, O. L.; DE PAOLI, M. A.. Glass-
encapsulated molecular wires: a polypyrrole/porous glass composite.
Advanced Materials, v. 7, n. 9, p. 792-794, 1995.
133. ZARBIN, A. J. G.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.. New polyaniline/porous
glass composite. **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1-3, p. 107-108, 1997.
134. CEPÁK, V. M.; HULTEEN, J. C. H.; CHE, G.; JIRAGE, K. B.; LAKSHMI, B. B.;
FISHER, E. R.; MARTIN, C. R.. Fabrication and characterization of
concentric-tubular composite micro- and nanostructures using the template –
synthesis method. **Journal Of Materials Research**, v. 13, n. 11, p. 3070-
3080, 1998.
135. BANDOSZ, T. J.; JAGIELLO, J.; PUTYERA, K.; SCHWARZ, J. A.. Sieving
properties of carbons obtained by template carbonization of polyfurfuryl
alcohol within mineral matrices. **Langmuir**, v. 11, n. 10, p. 3964-3969, 1995.
136. KYOTANI, T.; TSAI, L-F.; TOMITA, A.. Formation of ultrafine carbon tubes by
using an anodic aluminum oxide film as a template. **Chemistry Of Materials**,
v. 7, n. 8, p. 1427-1428, 1995.
137. PARTHASARATHY, R. E. ; PHANI, K. I. N.; MARTIN, C. R.. Template
synthesis of graphitic nanotubules. **Advanced Materials**, v. 7, n. 11, p. 896-
897, 1995.

-
138. BANDOSZ, T. J.; JAGIELLO, J.; PUTYERA, K.; SCHWARZ, J. A.. Pore structure of carbon-mineral nanocomposites and derived carbons obtained by template carbonization. **Chemistry Of Materials**, v. 8, n. 8, p. 2023-2029, 1996.
139. CHE, G.; LAKSHMI, B. B.; MARTIN, C. R.; FISHER, E. R.; RUOFF, R. S.. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 1, p. 260-267, 1998.
140. PRADHAN, B. K.; TOBA, T.; KYOTANI, T.; TOMITA, A.. Inclusion of crystalline iron oxide nanoparticles in uniform carbon nanotubes prepared by a template carbonization method. **Chemistry Of Materials**, v. 10, n. 9, p. 2510-2515, 1998.
141. HORNYAK, G. L.; DILLON, A. C.; PARILLA, P. A.; SCHNEIDER, J. J.; CZAP, N.; JONES, K. M.; FASOON, F. S.; MASON, A.; HEBEN, M. J.. Template synthesis of carbon nanotubes. **Nanostructured Materials**, v. 12, n. 1-4, p. 83-88, 1999.
142. SONOBE, N.; KYOTANI, T.; HISHIYAMA, Y.; SHIRAISHI, M.; TOMITA, A.. Formation of highly oriented graphite from poly(acrylonitrile) prepared between the lamellae of montmorillonite. **Journal Of Physical Chemistry**, v. 92, n. 24, p. 7029-7034, 1988.
143. ENZEL, P.; ZOLLER, J. J.; BEIN, T.. Intrazeolite assembly and pyrolysis of polyacrylonitrile. **Journal Of The Chemical Society - Chemical Communications**, n. 8, p. 633-635, 1992.

-
144. KYOTANI, T.; MORI, T.; TOMITA, A.. Formation of a flexible graphite film from poly(acrylonitrile) using a layered clay film as template. **Chemistry Of Materials**, v. 6, n. 11, p. 2138-2142, 1994.
145. CORNING GLASS WORKS. A porous glass that resists chemical attack. **Materials Engineering.**, v. 90, n. 3, p. 92, 1979.
146. LEVITZ, P.; EHRET, G.; SINHA, S. K.; DRAKE, J. M.. Porous vycor glass: the microstructure as probe by electron microscopy direct energy transfer, small-angle scattering and molecular adsorption. **Journal Of Chemical Physics**, v. 95, n. 8, p. 6151-6161, 1991.
147. ZARBIN, A. J. G.. **Novos nanocompósitos obtido pelas interações de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos**. Campinas, 1997. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
148. GAFNEY, H. D.. Spectral, photophysical and photochemical properties of Ru(bbpv)(2+)₃ on porous vycor glass. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 104, n. 1, p. 113-141, 1990.
149. GAFNEY, H. D.. A photochemical approach to integrated optics. **Journal Of Macromolecular Science-Chemistry**, v. A27, n. 9-11, p. 1187-1202, 1990.
150. NOVAK, T. J.; MACKAY, R. A.. Vycor porous glass (thirsty glass) as a medium for optical wave-guide based chemical vapor detectors. **Spectrochemistry Letters**, v. 21, n. 2, p. 127-145, 1988.
151. LOW, M. J. D.; RAMASUBRAMANIAN, N.. Infrared study of the nature of the hydroxyl groups on the surface of porous glass. **Journal Of Physical Chemistry**, v. 70, n. 9, p. 2740-2746, 1966.

-
152. ELMER, T. H.; CHAPMAN, I. D.; NORDBERG, M. E.. Changes in length and infrared transmittance during thermal dehydration of porous glass at temperatures up to 1200°. **Journal Of Physical Chemistry**, v. 66, p. 1517-1521, 1962.
153. FAN, J.; GAFNEY, H. D.. An examination of the role of B₂O₃ lewis acid sites in electron transport on porous vycor glass. **Journal Of Physical Chemistry**, v. 98, n. 49, p. 13058-13063, 1994.
154. GELB, L. D.; GUBBINS, K. E.. Characterization of porous glasses: simulation models, adsorption isotherms and the brunauer-emmett-teller analysis method. **Langmuir**, v. 14, n. 8, p. 2097-2111, 1998.
155. DRAKE, J. M.; KLAFTER, J.. Dynamics Of Confined Molecular-Systems. **Physical Today**, v. 43, n. 5, p. 46-55, 1990.
156. SHINDO, A.; IZUMINO, K.. Structural variation during pyrolysis of furfuryl alcohol and fufural-furfuryl alcohol resins. **Carbon**, v. 32, n. 7, p. 1233-1243, 1994.
157. ODIAN, G.. **Principles Of Polymerization**. 3^a ed. New York: John Willey & Sons, 1991.
158. WANG, Z.; HUANG, X.; XUE, R.; CHEN, L.. Dispersion effects of Raman lines in carbons. **Journal Of Applied Physics**, v. 84, n. 1, p. 227-231, 1998.
159. CUESTA, A.; DHAMELIN COURT, P.; LAUREYNS, J.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D.. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. **Journal Of Materials Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 2875-2879 1998.
160. TUINSTRRA, F.; KOENIG, J. L.. Raman spectrum of graphite. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, 1970.

-
161. KAUFMAN, J. H.; METIN, S.; SAPERSTEIN, D. D.. Symetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: *Infrared observation of the Raman-active G and D bands*. **Physical Review B-Condensed Materr**, v. 39, n. 18, p. 13053-13060, 1989.
162. NAKAMIZO, M.. Raman spectra of iron-containing glassy carbons. **Carbon**, v. 29, n. 6, p. 757-761, 1991.
163. LI, G.; LU, Z.; HUANG, B.; WANG, Z.; HUANG, H.; XUE, R.; CHEN, L.. Raman scattering investigation of carbons obtained by heat treatment of a polyfurfuryl alcohol. **Solid State Ionics**, v. 89, n. 3-4, p. 327-331, 1996.
164. TUEL, A.; HOMMEL, H.; LEGRAND, A. P.; KOVATS, E. S.. A Si-29 nmr-study of the silanol population at the surface of derivatized silica. **Langmuir**, v. 6, n. 4, p. 770-775, 1990.
165. SELVAN, R.; UNNIKRISHNAN, R.; GANAPATHY, S.; PRADEEP, T.. Macroscopic synthesis and characterization of giant fullerenes. **Chemical Physics Letters**, v. 316, n. 3-4, p. 205-210, 2000.
166. DARMSTADT, H; ROY, CHRISTIAN; KALIAGUINE, S.; XU, G.; AUGER, M.; TUEL, A.; RAMASWAMY, V.. Solid state C-13-NMR spectroscopy and XRD studies of commercial and pyrolytic carbon blacks. **Carbon**, v. 38, n. 9, p. 1279-1287, 2000.
167. GOLZAN, M. M.; LUKINS, P. B.; MCKENZIE, D. R.; VASSALO, A. M.; HANNA, J. V.. NMR evidence for strained carbon bonding in tetrahedral amorphous-carbon. **Chemical Physics**, v. 193, n. 1-2, 167-172, 1995.
168. DANDEKAR, A.; BAKER, R. T. K.; VANNICE, M. A.. Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetyc diamond powder using tpd and drifts. **Carbon**, v. 36, n. 12, p. 1821-1831, 1998.

169. MELDRUM, B. J.; ROCHESTER, C. H.. Infrared spectra of carbonaceous chars under carbonization and oxidation conditions. **Fuel**, v. 70, p. 57-63, 1991.
170. MATTHEWS, M. J.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; ENDO, M.. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. **Physical Review B**, v. 59, n. 10, p. R6585-R6588, 1999.
171. BROWN, S. D. M.; CORIO, P.; MARUCCI, A.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.. Second-order resonant Raman spectra of single-walled carbon nanotubes. **Physical Review B-Condensed Matter**, v. 61, n. 11, p. 7734-7742, 2000.
172. JENKINS, R. G.; WALKER JR., P. L.. Small angle x-ray scattering studies on carbons derived from polyfurfuryl alcohol and polyfurfuryl alcohol-ferrocene copolymers. **Carbon**, v. 14, n.1 , p. 7-11, 1976.